

Bp

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-281765

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日

BEST AVAILABLE COPY

(51)Int.Cl.⁵

G 03 G 5/06

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

3 1 3 8305-2H

3 1 4 B 8305-2H

3 1 5 A 8305-2H

審査請求 未請求 請求項の数1(全25頁)

(21)出願番号

特願平4-105944

(22)出願日

平成4年(1992)3月30日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 富樫 博靖

和歌山県和歌山市西浜1450

(72)発明者 山崎 晴正

和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19

(72)発明者 青木 克敏

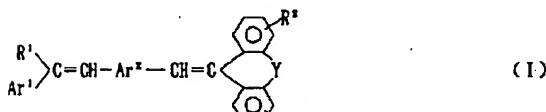
和歌山県和歌山市西浜1130

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

(57)【要約】 (修正有)

【構成】導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含む。

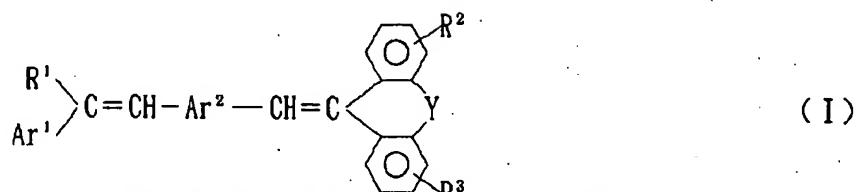


(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²、R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【効果】初期電位が安定し、暗減衰が小さく、感度が優れている。又、繰り返し使用による劣化が少なく、耐久性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とする電子写真感光体において、一



(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²、R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はジスチリル化合物を電荷輸送材として用いた高感度、高耐久性の電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な形態、種類、機能の機種が開発され、それに対応してそれらに用いられる感光体も多種多様のものが開発されつつある。従来、電子写真感光体としては、その感度、耐久性の面から無機化合物が主として用いられてきた。例えば、酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げることができる。しかしながら、これらは有害物質を使用している場合が多く、その廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。又、感度が良好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電性基材上に薄膜を形成する必要があり、生産性が劣り、コストアップの原因となる。

【0003】近年、無公害性の無機物感光体としてアモルファスシリコンが注目され、その研究開発が進められている。しかしながら、これらも感度については優れているが、薄膜形成時において、主にプラズマCVD法を用いるため、その生産性は極めて劣っており、感光体コスト、ランニングコストとも大きなものとなっている。

【0004】一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。それ故にコストが大幅に低減でき、又、用途に応じて様々な形状に加工することができるという長所を有している。しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。有機感光体の感度向上の手段として

般式（1）で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体。

【化1】

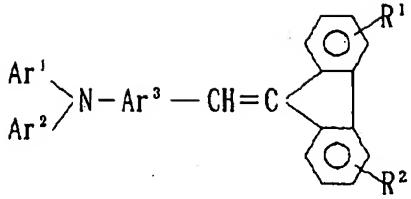
様々な方法が提案されているが、現在では電荷発生層と電荷輸送層とに機能が分離した主に二層構造の機能分離型感光体が主流となっている。例えば、露光により電荷発生層で発生した電荷は、電荷輸送層に注入され、電荷輸送層中を通じて表面に輸送され、表面電荷を中和することにより感光体表面に静電潜像が形成される。機能分離型は単層型に比して発生した電荷が捕獲される可能性が小さくなり、各層がそれぞれの機能を阻害されることなく、効率よく電荷が感光体表面に輸送され得る（アメリカ特許第2803541号）。

【0005】電荷発生層に用いられる有機電荷発生材としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されており、例えば、アゾ顔料（特開昭54-14967号公報）、無金属フタロシアニン顔料（特開昭60-19146号公報）、金属フタロシアニン顔料（特開昭57-146255号公報）、スクエアリウム塩（特開昭63-113462号公報）等を挙げることができる。電荷輸送層に用いられる電荷輸送材としては電荷発生層からの電荷の注入効率が大きく、更に電荷輸送層内での電荷の移動度が大である化合物を選定する必要がある。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さい化合物、カチオンラジカルが発生し易い化合物が選ばれ、例えば、トリアリールアミン誘導体（特開昭58-123542号公報）、ヒドラゾン誘導体（特開昭57-101844号公報）、オキサジアゾール誘導体（特公昭34-5466号公報）、ピラゾリン誘導体（特公昭52-4188号公報）、スチルベン誘導体（特開昭58-198043号公報）、トリフェニルメタン誘導体（特公昭45-555号公報）、1,3-ブタジエン誘導体（特開昭62-287257号公報）等が提案されている。

【0006】しかしながら、これらの電荷輸送材の電荷移動度は無機物に比較すると小さいものであり、感度もまだ満足できないものである。このような背景において、上記の電荷輸送材のうちスチリル化合物、スチルベン化合物等については、合成が容易、電荷移動度が大きい等の点から数多くの報告がなされている。例えば、特開昭63-30851号公報には下記一般式で示されるスチリル化合物が記載されている。

【0007】

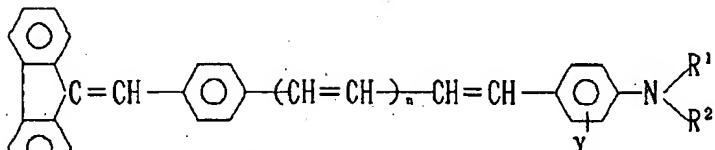
【化2】



【0008】(式中、R¹、R²、Ar¹、Ar²、Ar³は上記公報中に記載のものを表す。)特開昭63-139354号公報には下記一般式で示されるスチルベン化合物が記載されている。

【0009】

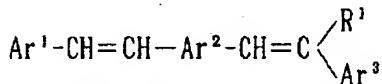
【化3】



【0010】(式中、R¹、R²、X、nは上記公報中に記載のものを表す。)特開昭63-269156号公報には下記一般式で示されるジスチリル化合物が記載されている。

【0011】

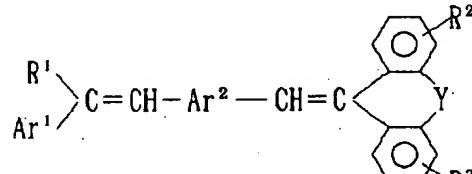
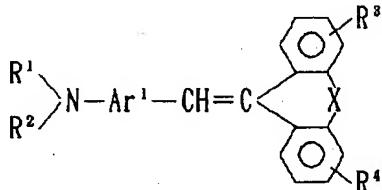
【化4】



【0012】(式中、R¹、Ar¹、Ar²、Ar³は上記公報中に記載のものを表す。)特開平1-24255号公報には下記一般式で示されるスチリル化合物が記載されている。

【0013】

【化5】



【0017】(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²、R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【0018】一般式(I)に関して、R¹で表される置換されていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基等、通常炭素数1~6のものが挙げられ、置換されている場合の置換基としては通常、ア

【0014】(式中、R¹、R²、R³、R⁴、Ar¹、Xは上記公報中に記載のものを表す。)しかしながら、これらの化合物も、電荷移動度が必ずしも満足できるものではないため、感光体の感度が低く、残留電位も大きいという欠点を有する。このように電子写真感光体の電荷輸送材として実用上満足できるものは、未だ見い出されていないのが実状である。本発明の目的は、かかる課題を解決すべく、電荷移動度が大きいジスチリル化合物を電荷輸送材として用いることにより、高感度、高耐久性の電子写真感光体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は導電性支持体とその上に形成された感光層とを必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体に関する。

【0016】

【化6】

(I)

ルコキシ基、アリール基等である。置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換されている場合の置換基としては通常、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基等である。R¹は水素原子の他、これらのいずれでもよく特に限定されるものではないが、製造が容易な点から水素原子、置換されていてもよいアリール基が好ましい。

【0019】一般式(I)に関してR²、R³で表される置換されていてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-ブチル基等、通常炭素数1~6のものが挙げられ、置換されている場合の置換基は通常、ア

ルコキシ基、アリール基等である。置換されていてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、置換されている場合の置換基としては通常、フェニル基等である。 R^2 , R^3 は同一又は相異なって水素原子の他、これらのいずれでもよく特に限定されるものではないが、製造が容易な点から水素原子、置換されていてもよいアルキル基が好ましい。

【0020】一般式(I)に関して、 $A r^1$ で表される置換されていてもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、置換されている場合の置換基は通常、アルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基等である。置換されていてもよい複素環基としては、ピリジル基、カルバゾリル基等が挙げられ、置換されている場合の置換基としては通常、アルキル基、アルコキシ基、アリール基等である。 $A r^1$ はこれらのいずれでもよく特に限定されるものではないが、製造が容易な点から置換されていてもよいア

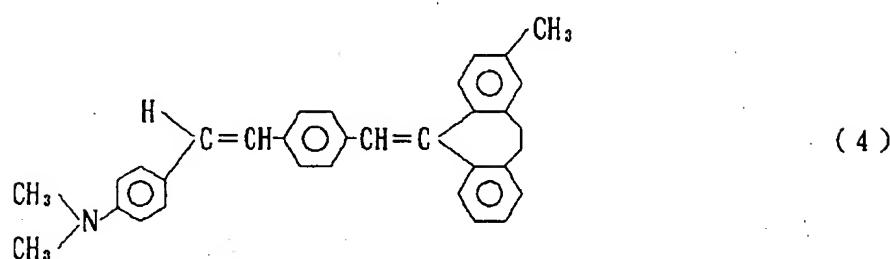
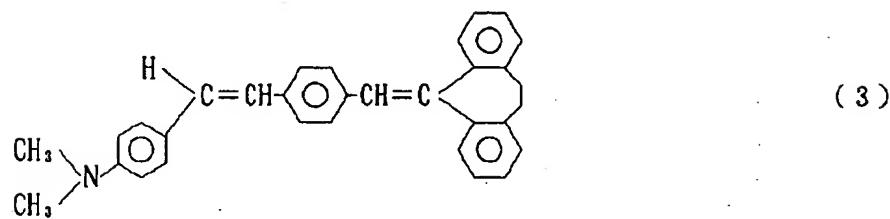
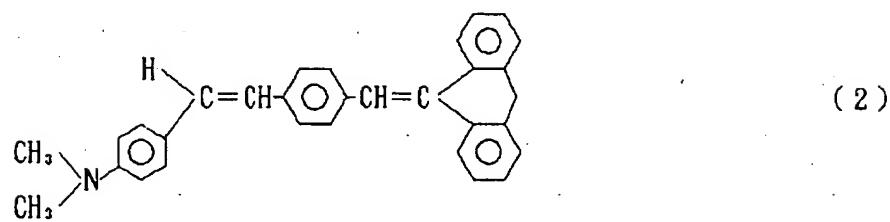
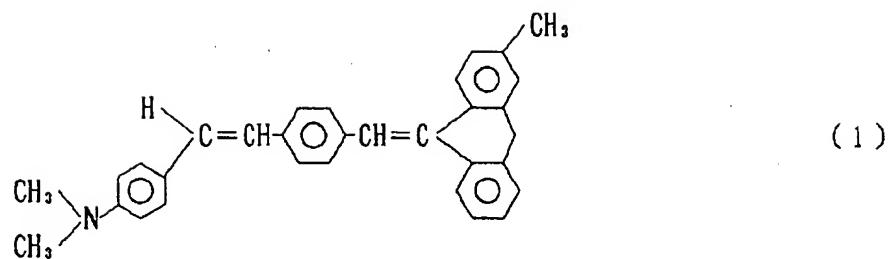
リール基が好ましい。

【0021】一般式(I)に関して、 $A r^2$ で表される置換されていてもよいアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基が挙げられ、置換されている場合の置換基としては通常、アルキル基、アルコキシ基等である。置換されていてもよい複素環基としては、チエニル基、2価のカルバゾール環基等が挙げられ、置換されている場合の置換基は通常、アルキル基、アルコキシ基、アリール基等である。 $A r^2$ はこれらのいずれでもよく特に限定されるものではないが、製造が容易な点から置換されていてもよいアリーレン基が好ましい。

【0022】以下、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を具体的に例示するが(化合物(1)～化合物(65))、本発明はこれらに限定されるものではない。

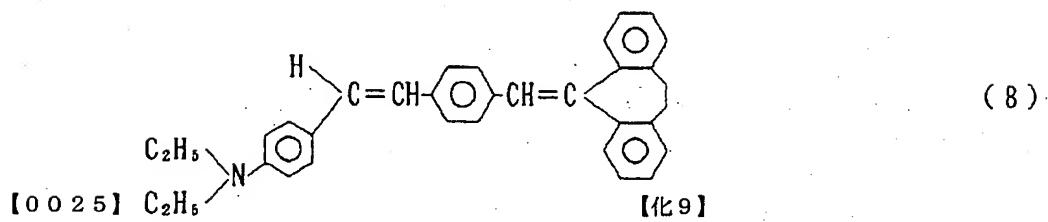
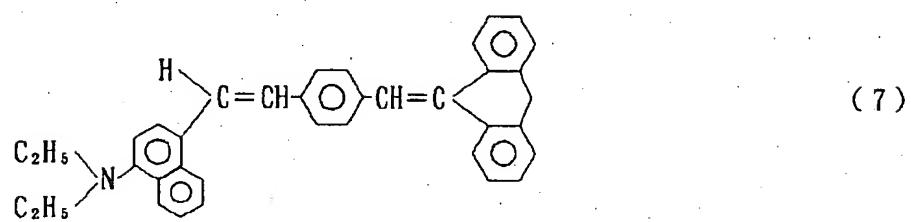
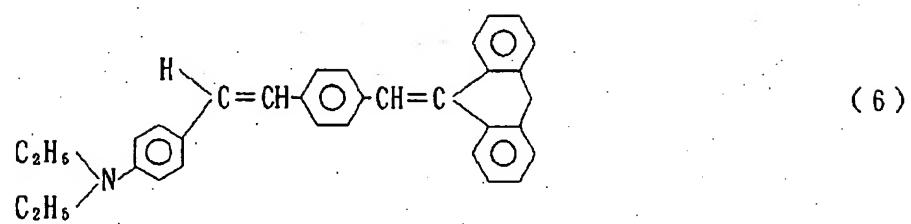
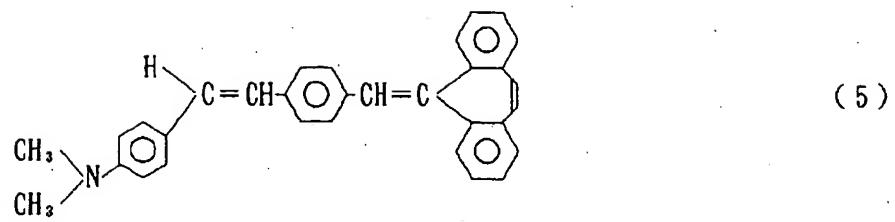
【0023】

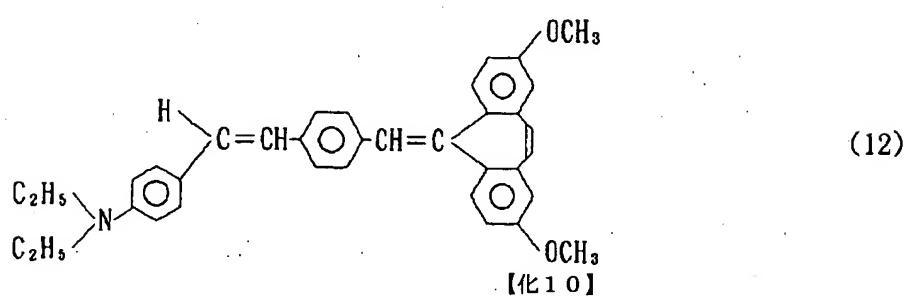
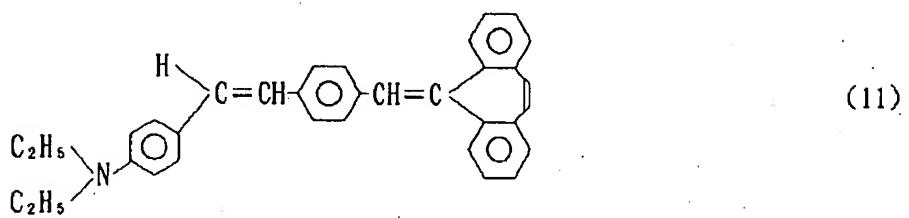
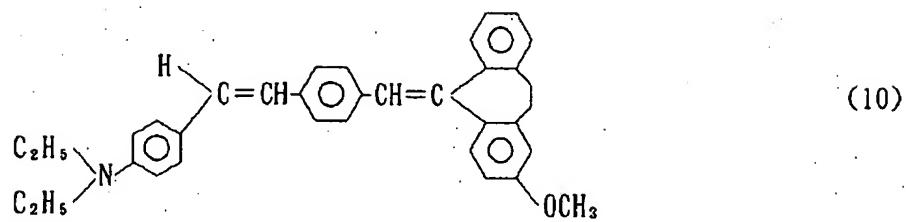
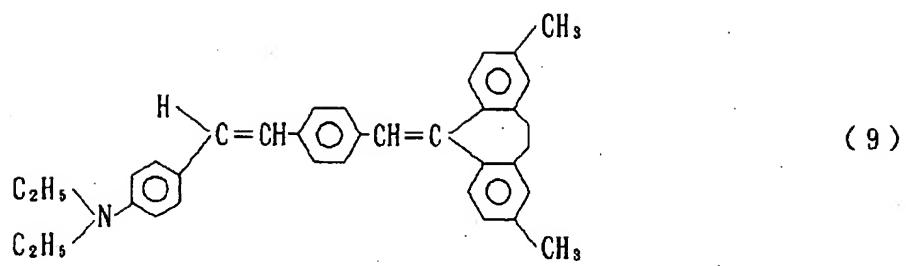
【化7】



【0024】

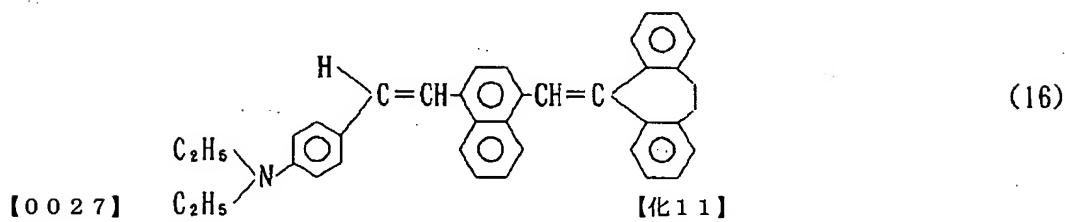
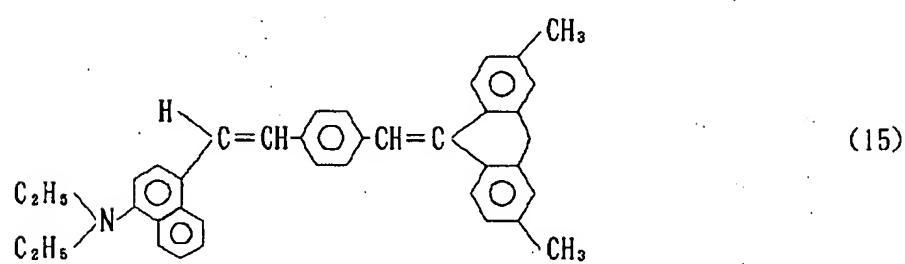
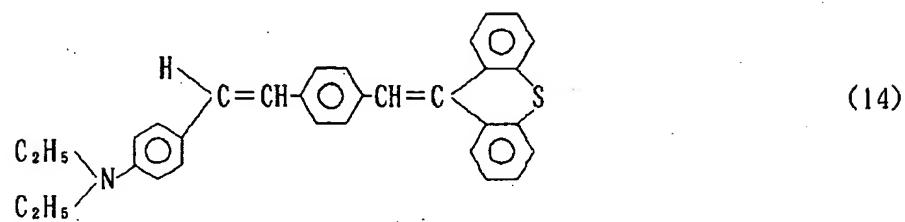
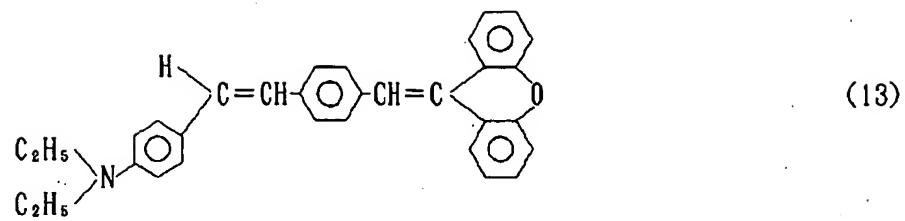
【化8】





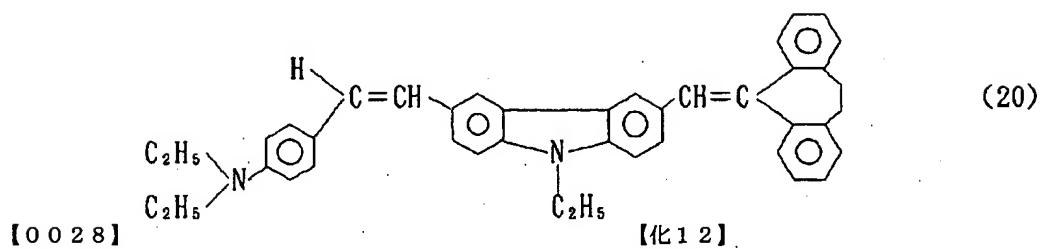
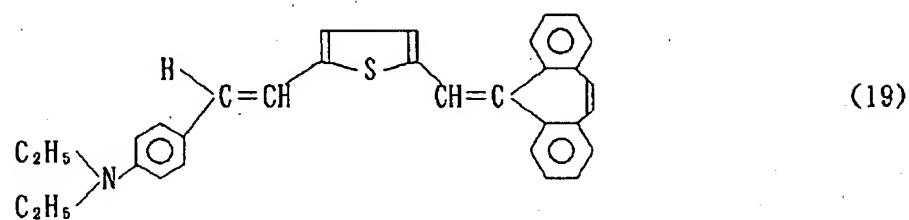
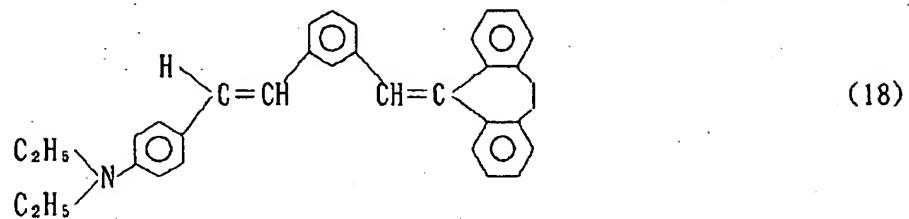
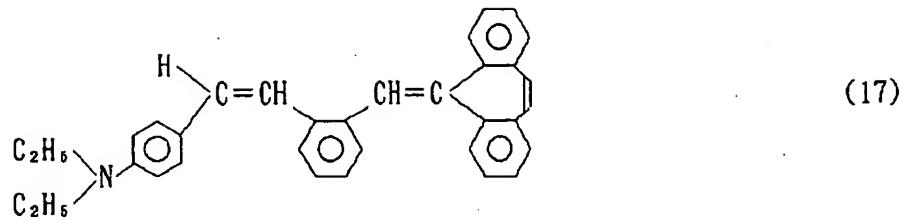
【0026】

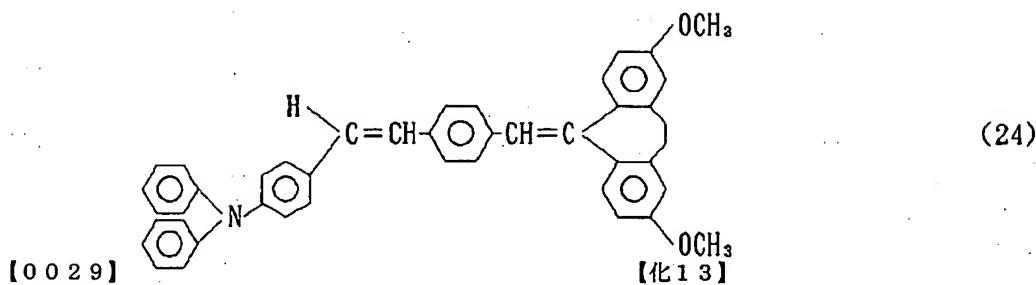
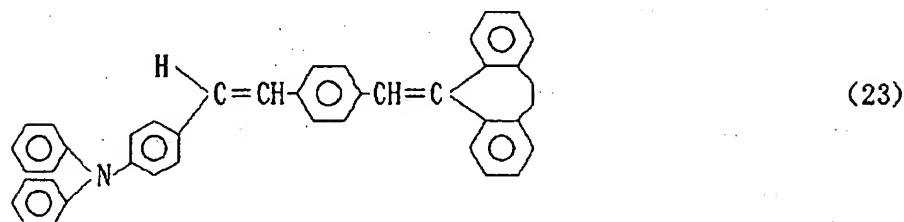
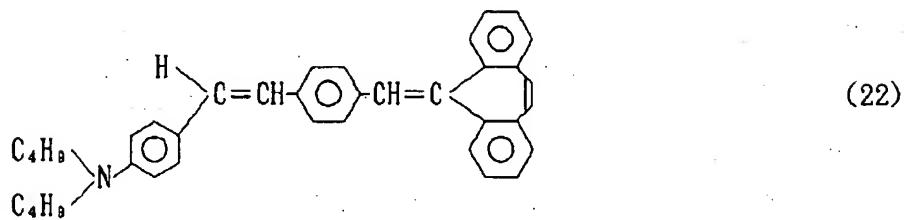
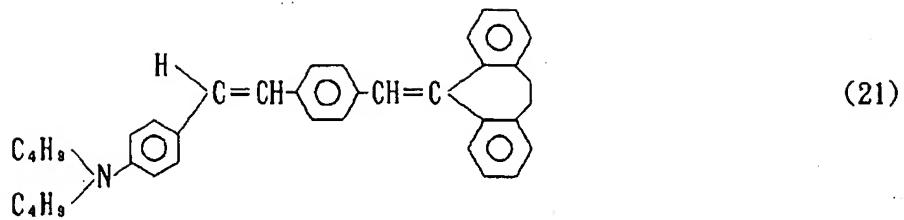
【化10】

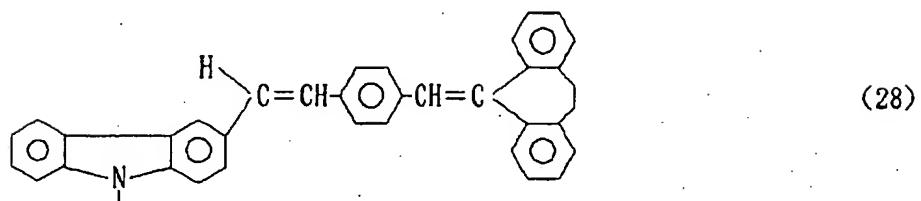
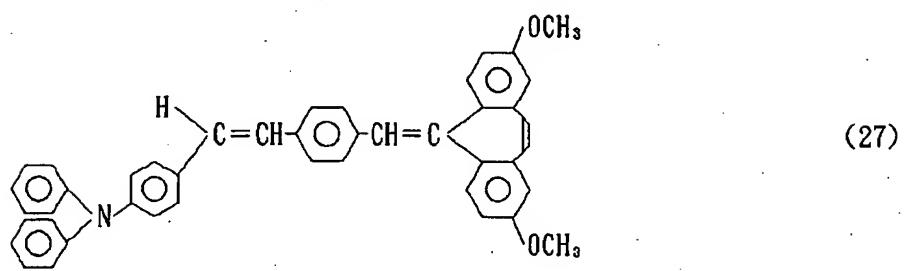
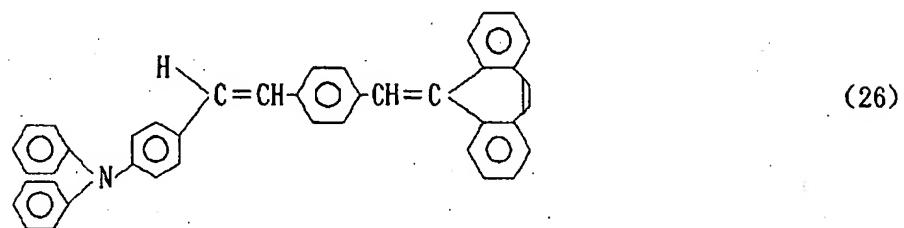
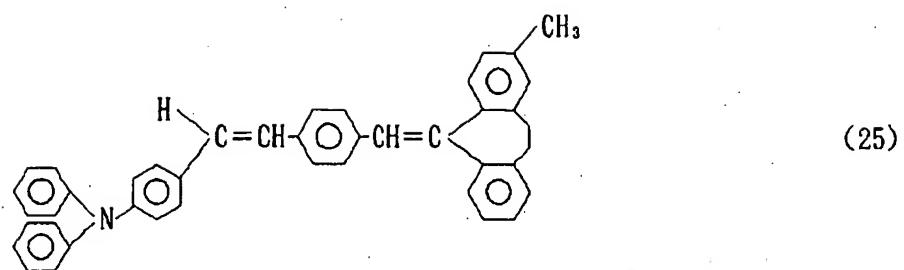


【0027】

【化11】

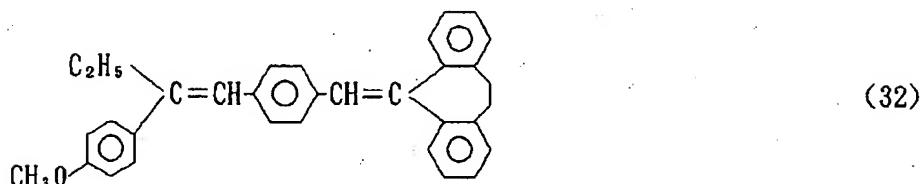
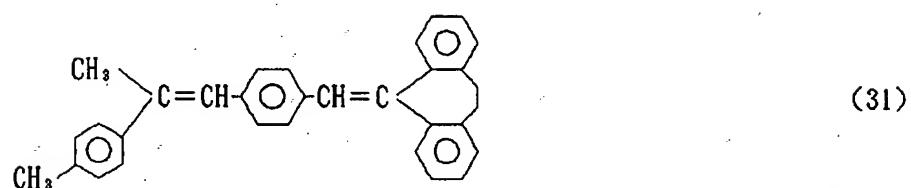
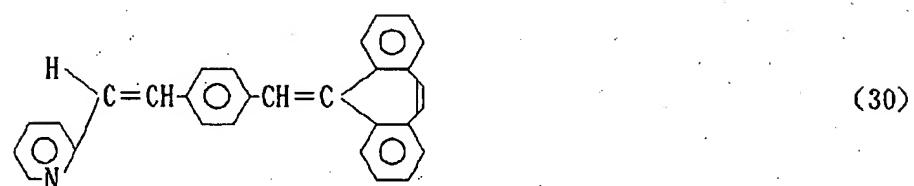
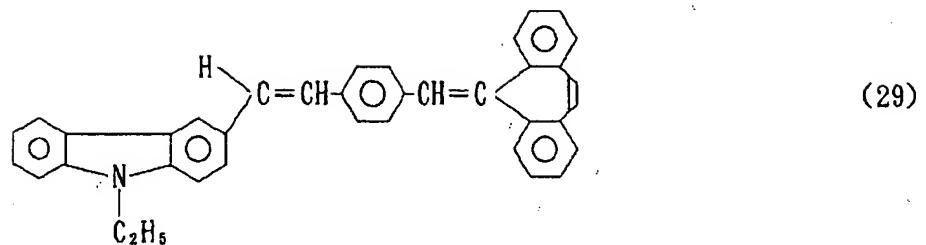






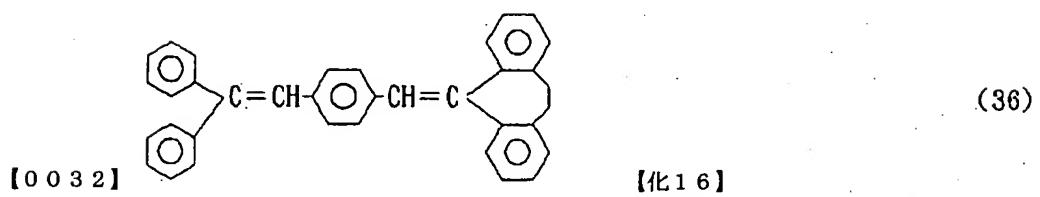
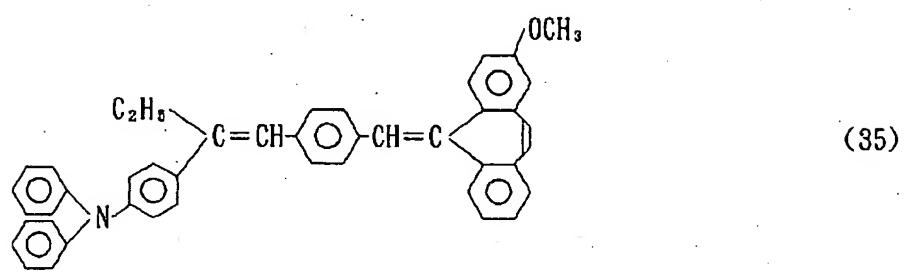
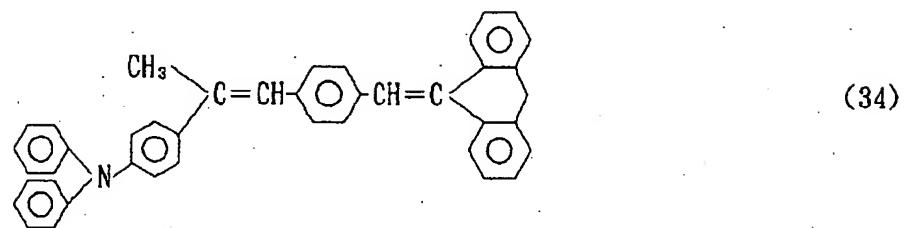
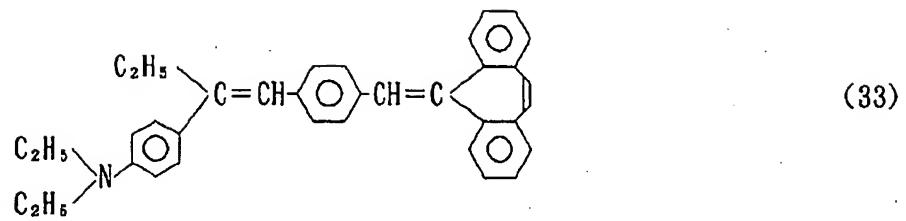
【0030】

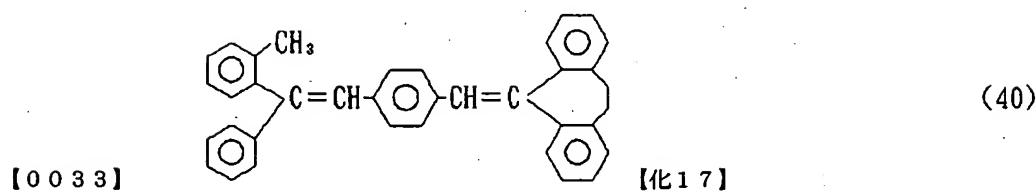
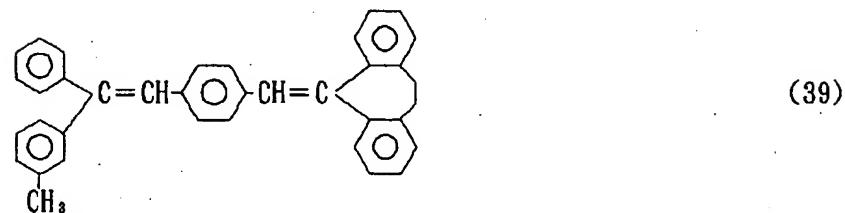
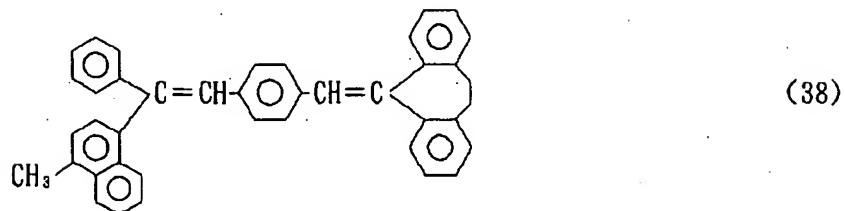
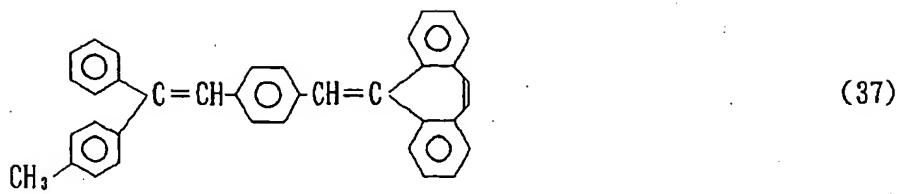
【化14】



【0031】

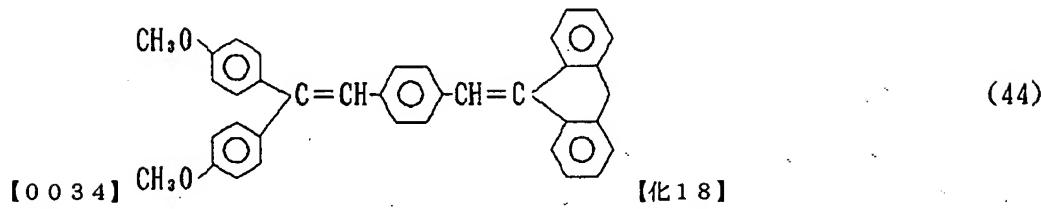
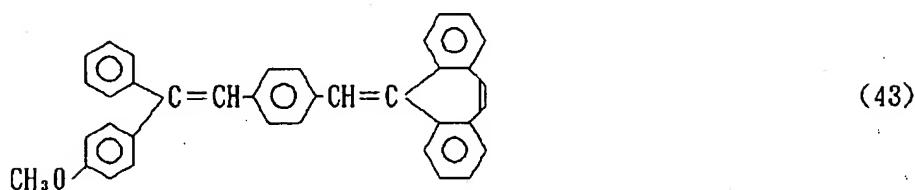
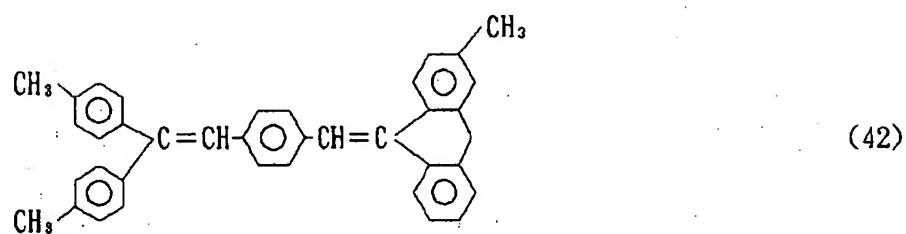
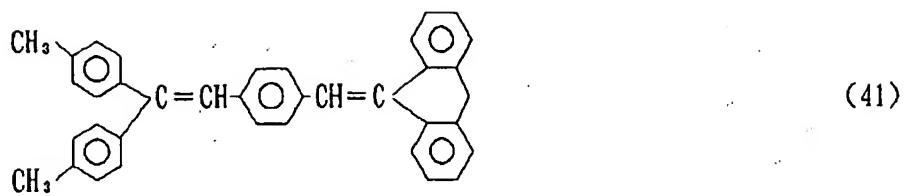
【化15】



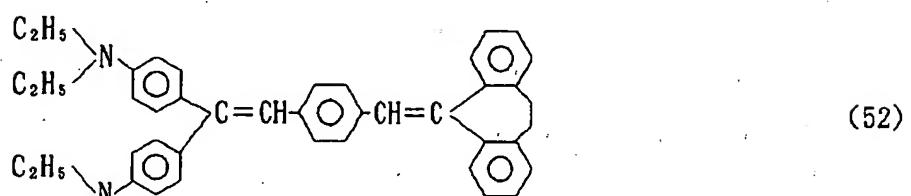
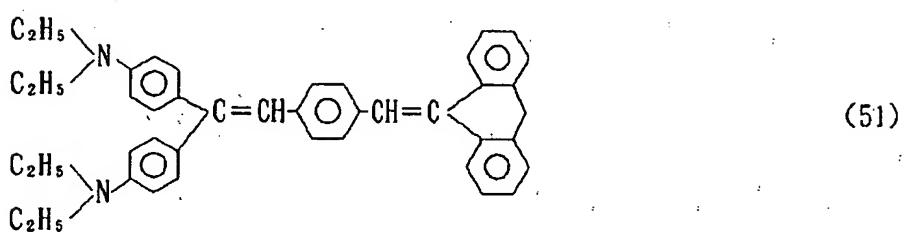
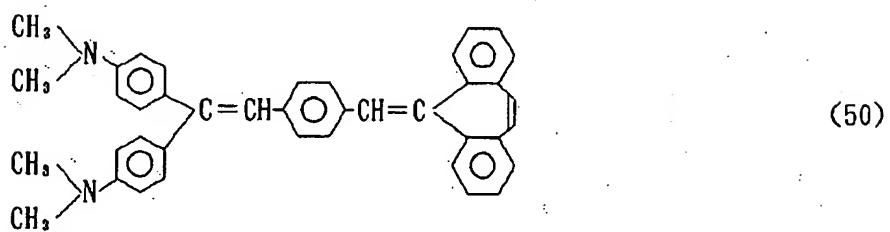
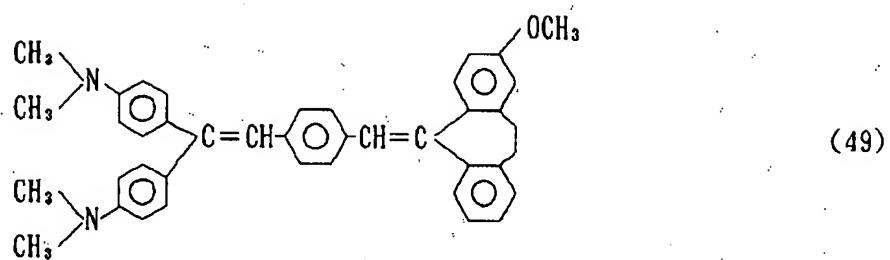


【0033】

【化17】

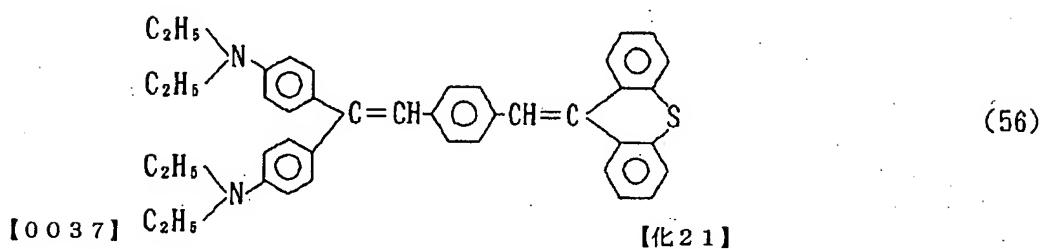
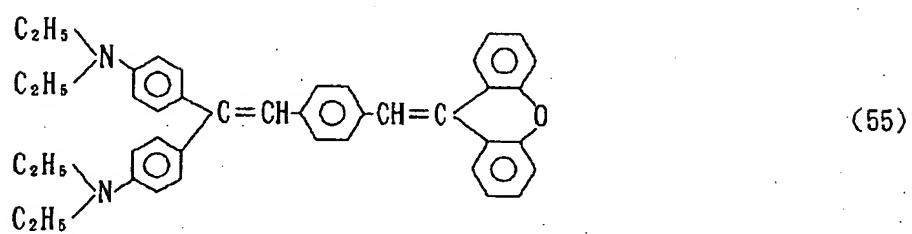
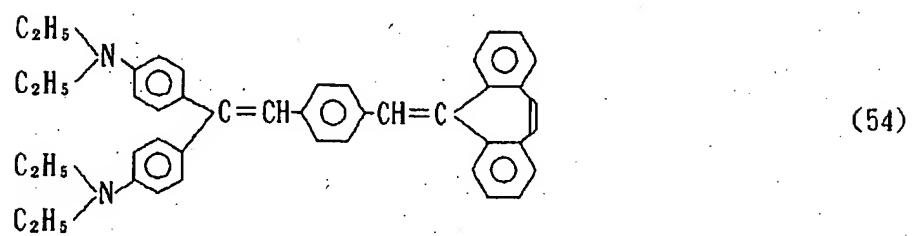
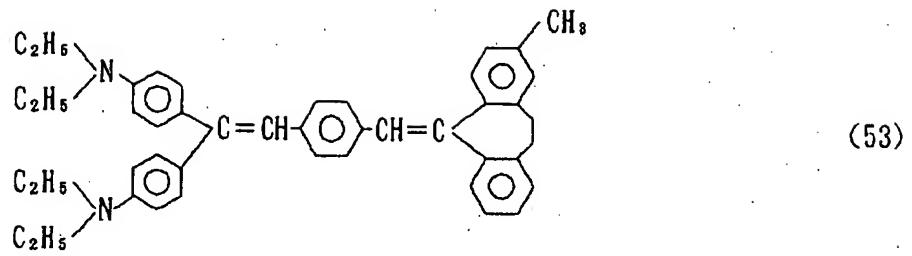


【0034】 CH₃O 【化18】



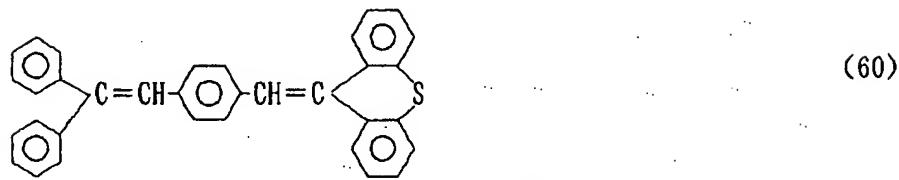
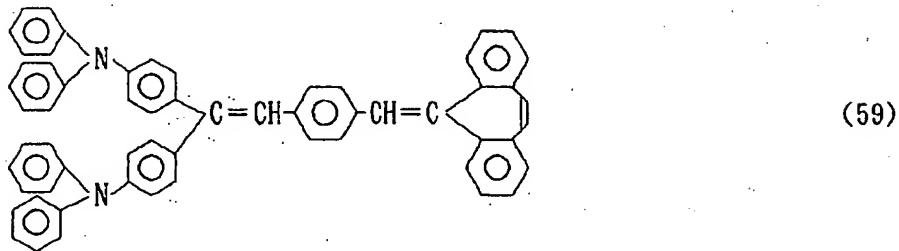
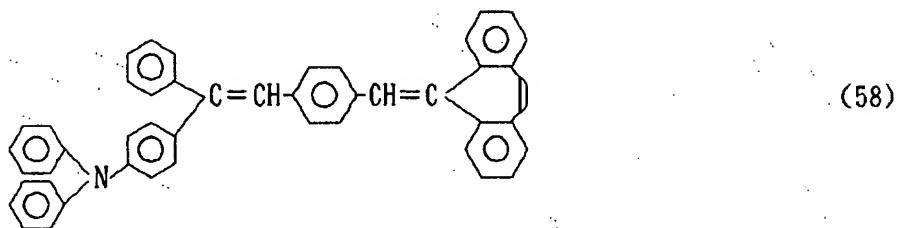
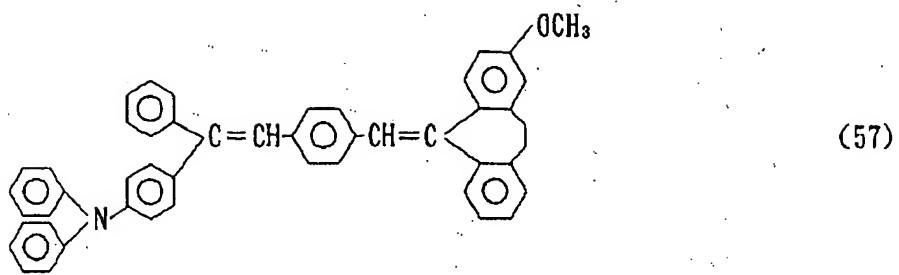
【0036】

【化20】



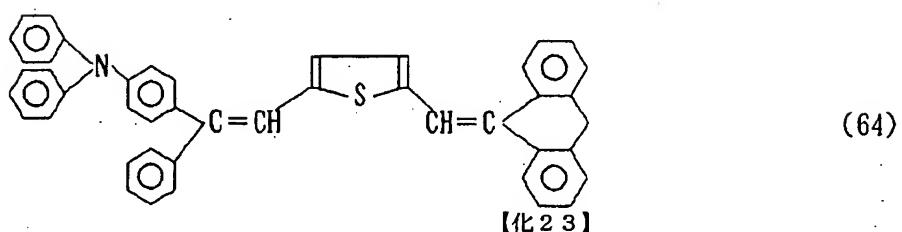
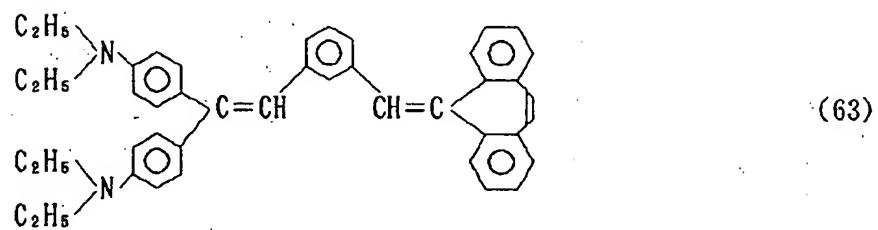
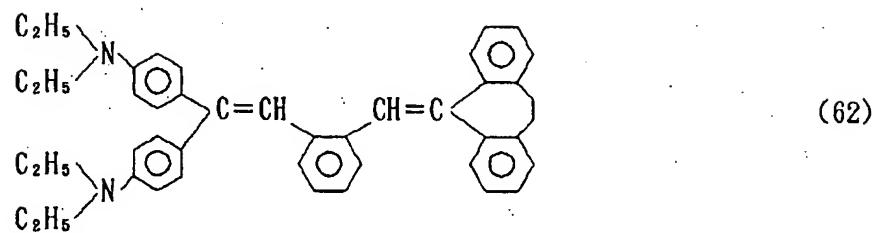
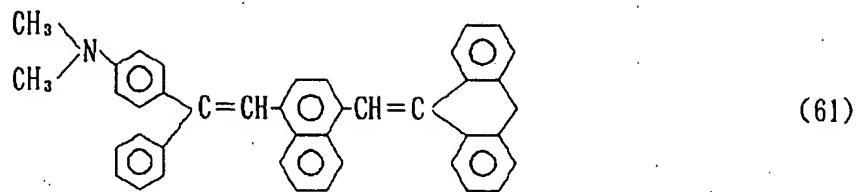
【0037】

【化21】



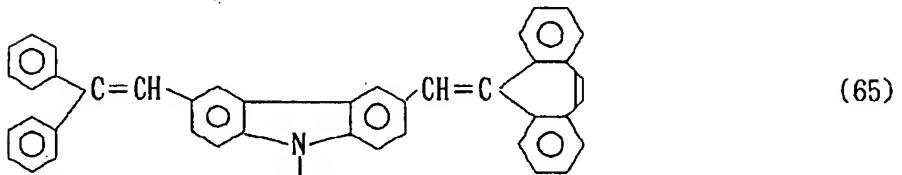
【0038】

【化22】



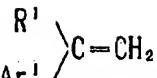
【0039】

【化23】



【0040】本発明に用いられる一般式 (I) Hで示されるジスチリル化合物は公知の任意の方法で容易に合成することができる。例えば一般式 (II)

【0041】
【化24】

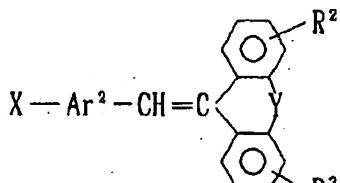


【0042】(式中、 R^1 、 Ar^1 は一般式(I)と同じ意味を表す。)で示されるエチレン化合物(特開昭59-15251号公報)と一般式(III)

(II)

【0043】

【化25】



【0044】(式中、 R^2 、 R^3 、 Ar^2 、Yは一般式(I)と同じ意味を表す。Xはハロゲン原子を表す。)で示されるスチリル化合物とVIII族の遷移金属化合物、トリアリールホスフィン及び塩基性化合物の存在下で反応させることにより(特開昭58-65275号公報、J. Org. Chem., 37, 2320 (1972))、本発明におけるジスチリル化合物を得ることができる。このとき使用されるVIII族の遷移金属化合物としては、コバルト金属、ニッケル金属、パラジウム金属、ロジウム金属等を挙げることができる。使用されるトリアリールホスフィンとしてはトリフェニルホスフィン、トリ- α -トリルホスフィン、トリス(2-メチル-5- t -ブチルフェニルホスフィン)、トリス(2,5-ジイソプロピルフェニル)ホスフィン等を挙げることができる。使用される塩基性物質としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アミン類等を挙げることができる。反応は無溶媒もしくはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、トルエン、キシレン等の溶媒中で行うことができる。反応温度は室温から200°Cの範囲で行われ、反応は通常0.5~30時間で終了する。

【0045】かくして製造される一般式(I)で示されるジスチリル化合物は、分子の共役が広がり、従来より知られているジスチリル化合物と比較して電荷移動度が大きい。更に熱安定性、耐久性にも優れる。また、これらの化合物は、多くの溶剤に可溶であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等に可溶である。

(III)

【0046】以上のような性能から、本発明の電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として用いることにより、電子写真感光体の高感度化、高耐久性化が可能となる。

【0047】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とするが、このような感光体を作製するにあたっては、例えば、導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を薄膜上に形成せしめる。導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属蒸着高分子フィルム、金属ラミネート高分子フィルム等を用いることができ、ドラム状、シート状又はベルト状の形態で導電性支持体を形成する。

【0048】電荷発生層は、電荷発生材及び必要に応じて結合剤、添加剤よりなり、蒸着法、プラズマCVD法、塗工法等の方法で作製することができる。電荷発生材としては、特に限定されることはなく照射される特定の波長の光を吸収し、効率よく電荷を発生し得るものなら有機材料、無機材料のいずれも好適に使用することができる。

【0049】有機電荷発生材としては、例えば、ペリレン顔料、多環キノン系顔料、無金属フタロシアニン顔料、金属フタロシアニン顔料、ビスマゾ顔料、トリスアゾ顔料、チアピリウム塩、スクエアリウム塩、アズレンニウム顔料等が挙げられ、これらは主として結合剤中に分散せしめ、塗工により電荷発生層を形成することができる。無機電荷発生材としては、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンカーバイド等が挙げられる。なかでも半導体レーザー波長域では、特にX型無金属フタロシアニン顔料、オキソチタニルフタロシアニン顔料が、可視光領域ではジプロモアントアントロン顔料がその感度の点において最も優れている。形成された電荷発生層の膜厚は、0.1~2.0 μmが好ましく、更に好ましくは0.1~1.0 μmである。

【0050】次に該電荷発生層の上部に前記の一般式(I)で示されるジスチリル化合物を含む電荷輸送層を薄膜状に形成せしめる。薄膜形成法としては、主に塗工

法が用いられ、一般式（I）で示されるジスチリル化合物を必要に応じて結合剤と共に溶剤に溶解し、電荷発生層上に塗工せしめ、その後乾燥させればよい。

【0051】このとき、一般式（I）で示されるジスチリル化合物は、単独又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。又、本発明においては、必要に応じて前記したトリアリールアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、1, 3-ブタジエン誘導体のような公知の電荷輸送材を一般式

（I）で示されるジスチリル化合物と併用することも可能である。このように公知の電荷輸送材と併用する場合、一般式（I）で示されるジスチリル化合物の使用量は、感光体の感度、耐久性の点から電荷輸送材の総使用量の50重量%以上が好ましい。また、一般式（I）で示されるジスチリル化合物を含めた電荷輸送材の総使用量は、下記の結合剤の使用量に対して通常0.2～1.0重量比であり、好ましくは0.5～5重量比である。電荷輸送材の量が、この範囲よりも小であると、電荷輸送層における電荷輸送材濃度が小さくなり、感度が悪くなる。また、この範囲より大であると電荷輸送層の強度が小さくなり、実用上好ましくない。

【0052】用いられる溶剤としては、上記ジスチリル化合物及び必要に応じて用いられる結合剤が溶解し、かつ電荷発生層が溶解しない溶剤なら特に限定される事はない。必要に応じて用いられる結合剤は、絶縁性樹脂なら特に限定されることではなく、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系重合体；ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の付加重合体；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂等が適宜用いられ、一種もしくは二種以上のものを混合して用いることができる。

【0053】電荷輸送層の塗工手段は、特に限定されることなく、例えば、ディップコーナー、バーコーター、カレンダーコーター、グラビアコーナー、スピンドルコーナー、等を適宜使用することができ、又、電着塗装することも可能である。このようにして形成される電荷輸送層の膜厚は、10～50μmが好ましく、更に好ましくは10～30μmである。膜厚が50μmよりも大であると、電荷の輸送により多くの時間を要するようになり、又、電荷が捕獲される確率も大となり感度低下の原因となる。一方、10μmより小であると、機械的強度が低下し、感光体の寿命が短いものとなり好ましくない。

【0054】以上のごとく一般式（I）で示されるジスチリル化合物を電荷輸送層に含む電子写真感光体を作製する事ができるが、本発明では更に導電性支持体と電荷

発生層の間に必要に応じて、下引き層、接着層、バリヤー層等を設ける事もでき、これらの層には例えればポリビニルブチラール、フェノール樹脂、ポリアミド等が用いられる。また感光体表面に表面保護層を設けることもできる。

【0055】こうして得られた本発明の電子写真感光体の使用に際しては、まず感光体表面をコロナ帯電器等により負に帯電せしめる。帯電後、露光されることにより電荷発生層内で電荷が発生し、正電荷が電荷輸送層内に注入され、これが電荷輸送層中を通って表面にまで輸送され、表面の負電荷が中和される。一方、露光されなかった部分には負電荷が残ることになる。正規現像の場合、正帯電トナーが用いられ、この負電荷が残った部分にトナーが付着し現像されることになる。反転現像の場合、負帯電トナーが用いられ、電荷が中和された部分にトナーが付着し、現像されることになる。本発明における電子写真感光体はいずれの現像方法においても使用可能であり、高画質を与えることができる。

【0056】又、本発明においては、導電性支持体上にまず電荷輸送層を設け、その上に電荷発生層を設けて電子写真感光体を作製することもできる。この場合には、まず感光体表面を正に帯電せしめ、露光後、発生した負電荷は感光体の表面電荷を中和し、正電荷は電荷輸送層を通って導電性支持体に輸送されることになる。又、本発明においては、電荷発生材と電荷輸送材とを同一層に含む单層型感光体とすることもでき、その場合には電荷発生材と電荷輸送材とを結合剤とともに、溶解、分散せしめ、支持体上に10～30μmの膜厚で塗工せしめればよい。

【0057】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】合成例1：化合物（17）の合成

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた300ml-4つ口フラスコに、5-(2-プロモベンジリデン)-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン7.18g(0.02mol)、4-ジエチルアミノスチレン3.50g(0.02mol)、トリ- α -トリルホスフィン0.12g、酢酸バラジウム0.045g、トリプチルアミン3.71g、N-メチルピロリドン40gを加えて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら140℃まで加熱し、15時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をヘキサン/酢酸エチルで再結晶し、前記の化合物（17）7.08g(収率78%)を得た。

【0059】合成例2：化合物（54）の合成

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた300ml-4つロフラスコに、5-(4-ブロモベンジリデン)-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン7.18g(0.02mol)、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン6.44g(0.02mol)、トリー-オートリルホスフイン0.12g、酢酸パラジウム0.045g、トリプチルアミン3.71g、ジメチルホルムアミド40gを加えて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら130°Cまで加熱し、14時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この酢酸エチル溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をヘキサン/酢酸エチルで再結晶し、前記の化合物(5.4)9.69g(収率81%)を得た。

【0060】実施例1

電荷発生材としてオキソチタニルフタロシアニン5g、ブチラール樹脂(エスレックBM-2、積水化学株式会社製)5gをシクロヘキサン90mlに溶解し、ポールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥膜厚が0.2μmになるように塗布して乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送材として合成例1で得られたジスチリル化合物(化合物(17))5g、ポリカーボネート樹脂(レキ

サン141-111、エンジニアリングプラスチックス株式会社製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーテーにて乾燥膜厚が25μmになるように塗布して乾燥させ、電荷輸送層を形成した。

【0061】このようにして作製した電子写真感光体を株式会社川口電機製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-6.0kVのコロナ電圧で帶電させたところ、初期表面電位V₀は-775Vであった。暗所にて5秒放置後の表面電位V_sは-685Vとなった。次いで790nmの単色光を照射し、半減露光量E_{1/2}を求めたところ、0.31μJ/cm²であり、残留電位V_Rは-5Vであった。次に上記操作を1万回繰り返した後、V₀、V_s、E_{1/2}、V_Rを測定したところ、それぞれ-770V、-680V、0.31μJ/cm²、-9Vであり、高感度を維持したまま、感光体の性能は殆ど衰えていなかった。

【0062】実施例2~10

電荷輸送材として、合成例1と同様にして得られた表1に示す化合物を用いる以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なった。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

| | 電荷輸送材 (化合物) | 感光体特性 | | | | |
|-------|----------------|--------------|--------------|-------------------------------|--------------|-----|
| | | V_o (V) | V_s (V) | $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) | V_R (V) | |
| 実施例2 | (3) | 初回 | -800 | -730 | 0.32 | -10 |
| | | 1万回後 | -800 | -725 | 0.33 | -17 |
| 実施例3 | (8) | 初回 | -805 | -725 | 0.34 | -12 |
| | | 1万回後 | -800 | -720 | 0.34 | -18 |
| 実施例4 | (25) | 初回 | -770 | -680 | 0.37 | -14 |
| | | 1万回後 | -760 | -675 | 0.39 | -20 |
| 実施例5 | (29) | 初回 | -825 | -760 | 0.33 | -7 |
| | | 1万回後 | -820 | -750 | 0.33 | -8 |
| 実施例6 | (33) | 初回 | -795 | -705 | 0.31 | -5 |
| | | 1万回後 | -790 | -700 | 0.32 | -11 |
| 実施例7 | (47) | 初回 | -810 | -720 | 0.41 | -15 |
| | | 1万回後 | -810 | -710 | 0.44 | -19 |
| 実施例8 | (52) | 初回 | -775 | -680 | 0.42 | -16 |
| | | 1万回後 | -770 | -675 | 0.45 | -27 |
| 実施例9 | (57) | 初回 | -815 | -730 | 0.37 | -14 |
| | | 1万回後 | -805 | -715 | 0.39 | -20 |
| 実施例10 | (63) | 初回 | -795 | -705 | 0.32 | -7 |
| | | 1万回後 | -790 | -700 | 0.38 | -16 |

【0064】このように本発明による電子写真感光体は、初回、1万回後ともに感度、耐久性の点でも非常に優れていることがわかった。

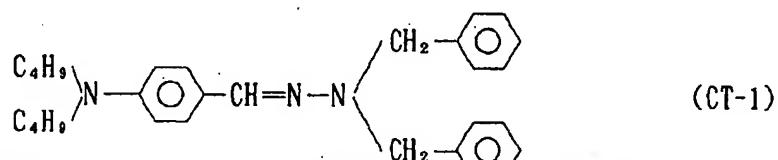
【0065】比較例1

電荷輸送材として、化合物(17)の代わりに化合物

(CT-1)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なった。

【0066】

【化26】



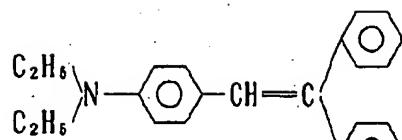
【0067】その結果 V_o 、 V_s 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ-695V、-555V、0.58 $\mu J/cm^2$ 、-47Vであった。次に1万回繰り返した後、 V_o 、 V_s 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ-650V、-520V、0.92 $\mu J/cm^2$ 、-72Vであり、帶電性、感度ともに劣る結果であった。

【0068】比較例2

電荷輸送材として、化合物(17)の代わりに化合物(CT-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なった。

【0069】

【化27】



(CT-2)

【0070】その結果 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ -730V 、 -600V 、 $0.51\mu\text{J/cm}^2$ 、 -66V であった。次に1万回繰り返した後、 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ -705V 、 -560V 、 $0.86\mu\text{J/cm}^2$ 、 -93V であり、帶電性、感度ともに劣る結果であった。

【0071】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、電荷移動度が大きいジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むため、従来の感光体と異なり、初期電位が安定し、暗減衰が小さく、感度が優れているものである。又、繰り返し使用による劣化が少なく、耐久性にも優れたものであり、電子写真感光体として充分実用化可能である。

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】

特開平 5 - 281765

(43) 【公開日】

平成 5 年 (1993) 10 月 29 日

Public Availability

(43) 【公開日】

平成 5 年 (1993) 10 月 29 日

Technical

(54) 【発明の名称】

電子写真感光体

(51) 【国際特許分類第 5 版】

G03G 5/06 313 8305-2H

314 B 8305-2H

315 A 8305-2H

【請求項の数】

1

【全頁数】

2 5

Filing

【審査請求】

未請求

(21) 【出願番号】

特願平 4 - 105944

(22) 【出願日】

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 281765

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 29*

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 29*

(54) [Title of Invention]

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

G03G 5/06 313 8305-2H

314 B 8305-2H

315 A 8305-2H

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

25

(Request for Examination)

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 105944

(22) [Application Date]

平成4年(1992)3月30日

1992 (1992) March 30 days

Parties**Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000000918

000000918

【氏名又は名称】

[Name]

花王株式会社

KAO CORPORATION (DB 69-053-5703)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Kayabacho 1-Chome 14-10

Inventors

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

富樫 博靖

Tomikashi Hiroyasu

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市西浜1450

Wakayama Prefecture Wakayama City Nishihama 1450

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

山崎 晴正

Yamazaki **

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19

Wakayama Prefecture Wakayama City Matsugaoka 1-Chome
7-19

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

青木 克敏

Aoki Katsutoshi

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市西浜1130

Wakayama Prefecture Wakayama City Nishihama 1130

Agents

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

細田 芳徳

Hosoda Yoshinori

Abstract

(57) 【要約】

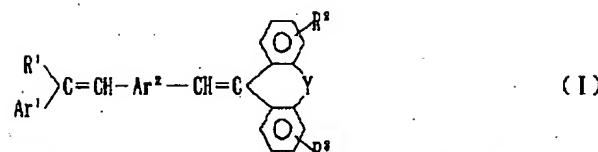
(57) [Abstract]

(修正有)

(There is an amendment.)

【構成】

[Constitution]



導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含む。

It includes in photosensitive layer with di styryl compound which is shown with General Formula (I) in electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which was formed on that as necessary constituent , as electric charge transport material .

(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²,R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

(In Formula, R¹ displays hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or aryl group ,R², R³ displays identical or different , hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or alkoxy group . Ar¹ displays optionally substitutable aryl group or heterocyclic group , Ar² displays the optionally substitutable arylene group or heterocyclic group . Y displays methylene group , ethylene group , vinylene group , oxygen atom or sulfur atom .)

【効果】

[Effect(s)]

初期電位が安定し、暗減衰が小さく、感度が優れている。

initial stage potential stabilizes, dark decay is small, sensitivity is superior.

又、繰り返し使用による劣化が少なく、耐久性にも優れている。

Deterioration is little with also, repetitive use , is superior even in durability .

Claims

[Claim(s)]

【特許請求の範囲】

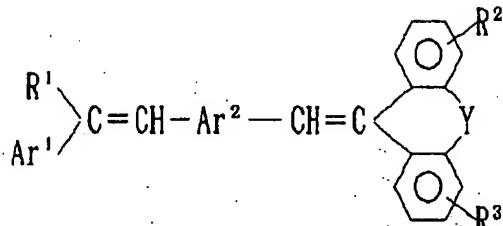
[Claim 1]

【請求項 1】

electrophotographic photosensitive material . which designates that it includes in photosensitive layer with the di styryl compound which is shown with General Formula (I) in

電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体。

electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which was formed on that as necessary constituent , as electric charge transport material as feature



【化1】

(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²,R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はジスチリル化合物を電荷輸送材として用いた高感度、高耐久性の電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【從来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な形態、種類、機能の機種が開発され、それに対応してそれらに用いられる感光体も多種多様のものが開発されつつある。

従来、電子写真感光体としては、その感度、耐久性の面から無機化合物が主として用いられてきた。

(I)

[Chemical Formula 1]

(In Formula, R¹ displays hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or aryl group ,R² displays identical or different , hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or alkoxy group . Ar¹ displays optionally substitutable aryl group or heterocyclic group , Ar² displays the optionally substitutable arylene group or heterocyclic group . Y displays methylene group , ethylene group , vinylene group , oxygen atom or sulfur atom .)

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】

this invention is something regarding electrophotographic photosensitive material of high sensitivity , high durability which uses the di,styryl compound as electric charge transport material .

【0002】

【Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention】

Recently, development of copier , printer which uses electrophotography system is remarkable,those of diverse are being developed also photosensitive material where machine type of various form , types , function is developed according to application , corresponds to that and is used for those.

Until recently, as electrophotographic photosensitive material , inorganic compound it was used from aspect of sensitivity , durability mainly.

例えば、酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げることができる。

しかしながら、これらは有害物質を使用している場合が多く、その廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。

又、感度が良好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電性基体上に薄膜を形成する必要があり、生産性が劣り、コストアップの原因となる。

【0003】

近年、無公害性の無機物感光体としてアモルファスシリコンが注目され、その研究開発が進められている。

しかしながら、これらも感度については優れているが、薄膜形成時において、主にプラズマCVD法を用いるため、その生産性は極めて劣っており、感光体コスト、ランニングコストとも大きなものとなっている。

【0004】

一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。

それ故にコストが大幅に低減でき、又、用途に応じて様々な形状に加工することができるという長所を有している。

しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。

有機感光体の感度向上の手段として様々な方法が提案されているが、現在では電荷発生層と電荷輸送層とに機能が分離した主に二層構造の機能分離型感光体が主流となっている。

例えば、露光により電荷発生層で発生した電荷は、電荷輸送層に注入され、電荷輸送層中を通って表面に輸送され、表面電荷を中和することにより感光体表面に静電潜像が形成される。

機能分離型は単層型に比して発生した電荷が捕獲される可能性が小さくなり、各層がそれぞれの機能を阻害されることなく、効率よく電荷が感光体表面に輸送され得る(アメリカ特許第2803541号)。

for example zinc oxide, cadmium sulfide, selenium etc can be listed.

But, as for these when harmful substance is used is many, abolition becomes problem, becomes cause which brings pollution.

When selenium where also, sensitivity is satisfactory is used, it is necessary to form thin film on electrically conductive substrate with vapor deposition method etc, productivity is inferior, becomes cause of cost increase.

【0003】

amorphous silicon is observed recently, as inorganic substance photosensitive material of nonpolluting property, research and development is advanced.

But, these concerning sensitivity it is superior, but in order to use plasma CVD method mainly in time of thin film formation, productivity quite is inferior, photosensitive material cost, also running cost has become large ones.

【0004】

On one hand, organic photosensitive material, incineration being possible, has benefit of the non-polluting, furthermore as for any many things thin film formation being possible, with paint mass production is easy.

Therefore greatly be able to decrease cost, it has possessed the strength that can be processed in various shape according to also, application.

But, problem remains in sensitivity, durability regarding organic photosensitive material, appearance of organic photosensitive material of high sensitivity, high durability is strongly desired.

various method is proposed as means of sensitivity improvement of organic photosensitive material, but presently functional mold release photosensitive material of bilayer structure has become mainstream mainly function separates into electric charge-generating layer and charge transport layer.

charge which occurs with electric charge-generating layer due to for example exposure is filled in charge transport layer, passes through charge transport layer and is transported by the surface, latent electrostatic image is formed to photosensitive material surface by neutralizing surface charge.

As for functional mold release comparing to single layer type, charge which occurs the possibility which trapping is done becomes small, charge can be transported by photosensitive material surface efficiently, each layer without the respective function inhibition being done, (U.S. Patent

【0005】

電荷発生層に用いられる有機電荷発生材としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されており、例えば、アゾ顔料(特開昭 54-14967 号公報)、無金属フタロシアニン顔料(特開昭 60-19146 号公報)、金属フタロシアニン顔料(特開昭 57-146255 号公報)、スクエアリウム塩(特開昭 63-113462 号公報)等を挙げることができる。

電荷輸送層に用いられる電荷輸送材としては電荷発生層からの電荷の注入効率が大きく、更に電荷輸送層内での電荷の移動度が大である化合物を選定する必要がある。

そのためには、イオン化ボテンシャルが小さい化合物、カチオンラジカルが発生し易い化合物が選ばれ、例えば、トリアリールアミン誘導体(特開昭 58-123542 号公報)、ヒドrazin誘導体(特開昭 57-101844 号公報)、オキサジアゾール誘導体(特公昭 34-5466 号公報)、ピラゾリン誘導体(特公昭 52-4188 号公報)、スチルベン誘導体(特開昭 58-198043 号公報)、トリフェニルメタン誘導体(特公昭 45-555 号公報)、1,3-ブタジエン誘導体(特開昭 62-287257 号公報)等が提案されている。

【0006】

しかしながら、これらの電荷輸送材の電荷移動度は無機物に比較すると小さいものであり、感度もまだ満足できないものである。

このような背景において、上記の電荷輸送材のうちスチリル化合物、スチルベン化合物等については、合成が容易、電荷移動度が大きい等の点から数多くの報告がなされている。

例えば、特開昭 63-30851 号公報には下記一般式で示されるスチリル化合物が記載されている。

【0007】

2803541 number).

[0005]

To absorb energy of light which is irradiated as organic electric charge-generating material which is used for electric charge-generating layer , compound which generates charge efficiently to be selected and used, for example azo pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-14967 disclosure), nonmetallic phthalocyanine pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-19146 disclosure), the metal phthalocyanine pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-146255disclosure), [sukueariumu] salt (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-113462disclosure) etc can be listed.

injection efficiency of charge from electric charge-generating layer is large to select compound where mobility of charge inside charge transport layer is large, furthermore necessary as electric charge transport material which is used for charge transport layer .

For that, compound which compound , cation radical where ionization potential is small is easyto occur is chosen, for example triaryl amine derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-123542disclosure), hydrazone derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-101844disclosure), oxadiazole derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 34-5466disclosure), the pyrazoline derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 52-4188disclosure), stilbene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-198043disclosure), triphenylmethane derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 45-555 disclosure), 1 and 3 -butadiene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-287257disclosure) etc isproposed.

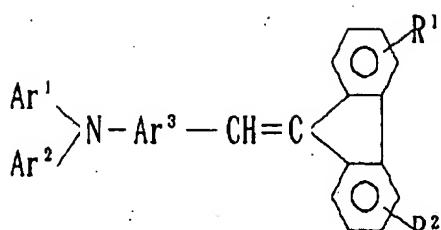
[0006]

But, as for electric charge mobility of these electric charge transport material when it compares to inorganic substance ,being small ones, it is something which still cannot be satisfiedeither sensitivity .

Synthesis easy, has done many report from or other point where the electric charge mobility is large in background a this way, concerning inside styryl compound ; stilbene compound etc of above-mentioned electric charge transport material .

styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-30851disclosure .

[0007]



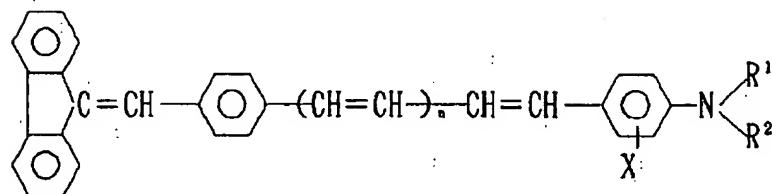
【化2】

【0008】

(式中、R¹,R²,Ar¹,Ar²,Ar³ は上記公報中に記載のものを表す。)特開昭 63-139354 号公報には下記一般式で示されるスチルベン化合物が記載されている。

【0009】

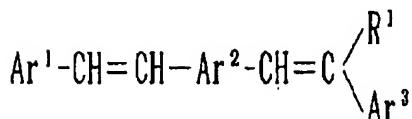
【化3】



【0010】

(式中、R¹,R²,X,n は上記公報中に記載のものを表わす。)特開昭 63-269156 号公報には下記一般式で示されるジスチリル化合物が記載されている。

【0011】



【化4】

【0012】

(式中、R¹,Ar¹,Ar²,Ar³ は上記公報中に記載のものを表す。)特開平 1-24255 号公報には下記の

[Chemical Formula 2]

[0008]

stilbene compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in (In Formula, R¹, R², Ar¹, Ar², Ar³ displays those which are stated in the above-mentioned disclosure.) Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-139354 disclosure.

[0009]

[Chemical Formula 3]

[0010]

di styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in (In Formula, R¹, R², X, n displays those which are stated in the above-mentioned disclosure.) Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-269156 disclosure.

[0011]

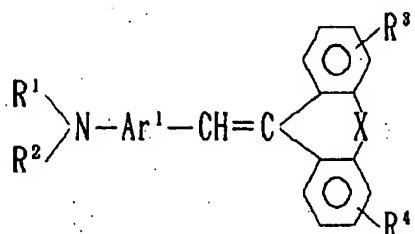
[Chemical Formula 4]

[0012]

styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in (In Formula, R¹,

一般式で示されるジスチリル化合物が記載されている。

【0013】



【化5】

【0014】

(式中、R¹,R²,R³,R⁴,Ar¹,Xは上記公報中に記載のものを表す。)しかしながら、これらの化合物も、電荷移動度が必ずしも満足できるものではないため、感光体の感度が低く、残留電位も大きいという欠点を有する。

このように電子写真感光体の電荷輸送材として実用上満足できるものは、未だ見い出されていないのが実状である。

本発明の目的は、かかる課題を解決すべく、電荷移動度が大きいジスチリル化合物を電荷輸送材として用いることにより、高感度、高耐久性の電子写真感光体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は導電性支持体とその上に形成された感光層とを必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体に関する。

Ar¹, Ar², Ar³
displays those which are stated in theabove-mentioned disclosure .) Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-24255disclosure .

[0013]

[Chemical Formula 5]

【0014】

(In Formula, R¹, R², R³, R⁴, Ar¹, X displays those which are stated in theabove-mentioned disclosure .) But, because these compound and it is not something which always canbe satisfied electric charge mobility , sensitivity of photosensitive material is low, it possesses deficiency that residual potential are large.

this way in regard to utility as for those which it can besatisfied as electric charge transport material of electrophotographic photosensitive material , fact that it has not startedto be to see yet is actual condition.

objective of this invention , in order that this problem is solved, is to offer electrophotographic photosensitive material of high sensitivity , high durability di styryl compound where electric charge mobility is large as electric charge transport material by using.

【0015】

【Means to Solve the Problems】

these inventors in order that above-mentioned problem is solved, result of diligent research , this invention reached to completion.

Namely, gist of this invention regards electrophotographic photosensitive material which designates thatit includes in photosensitive layer with di styryl compound which is shown with General Formula (I) in electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which wasformed on that as necessary constituent , as electric charge transport material as feature.

【0016】

[0016]

【化6】

[Chemical Formula 6]

【0017】

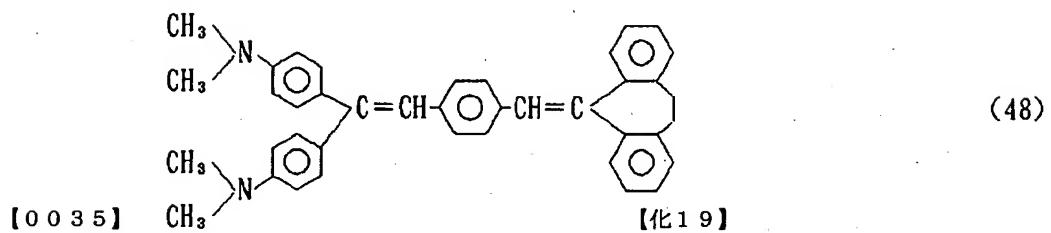
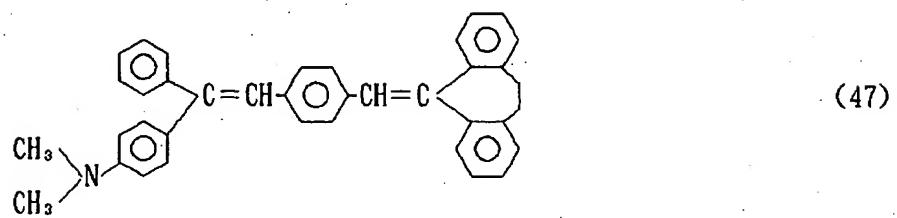
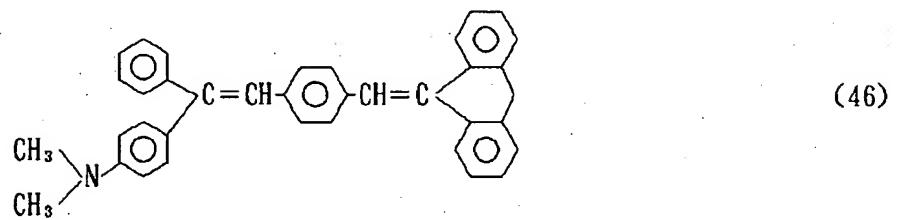
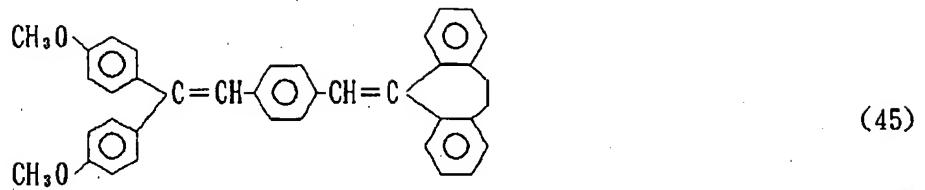
[0017]

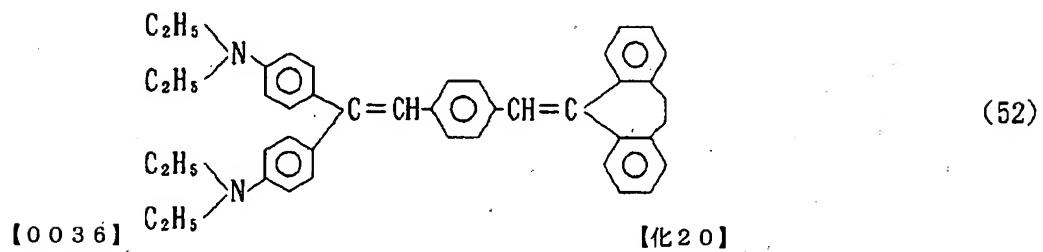
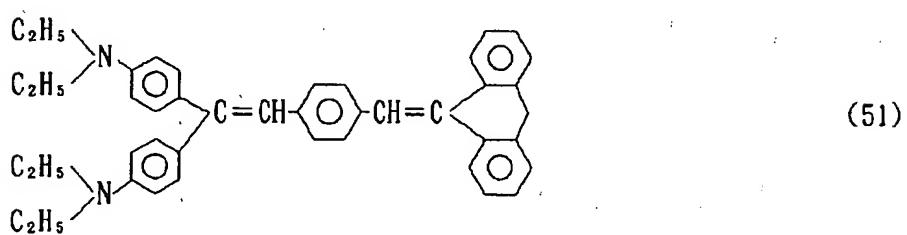
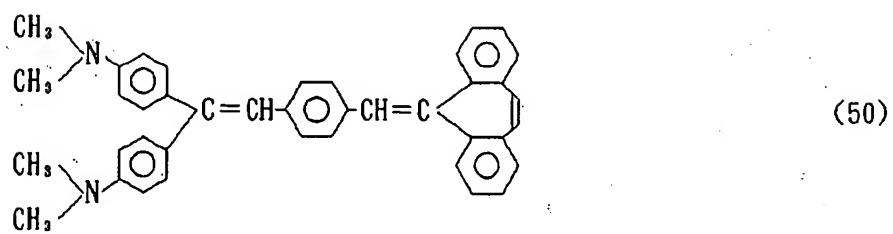
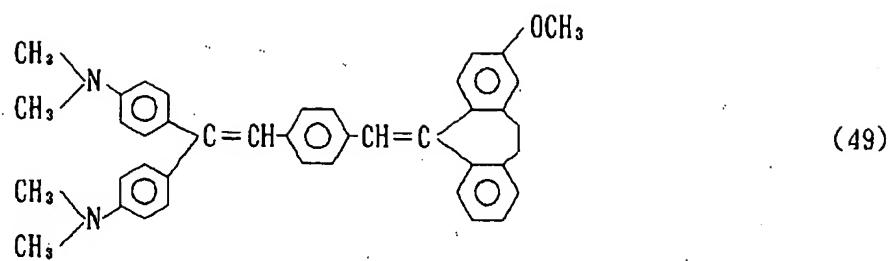
(式中、R¹は水素原子、又は置換されていて
もよいアルキル基もしくはアリール基を表
し、R²,R³は同一又は相

ERROR: invalidfont
OFFENDING COMMAND: xshow

STACK:

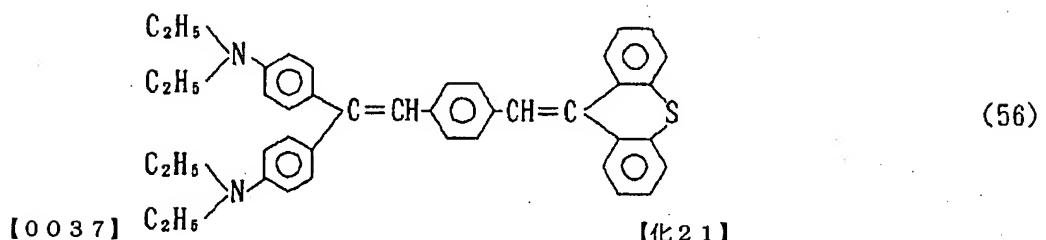
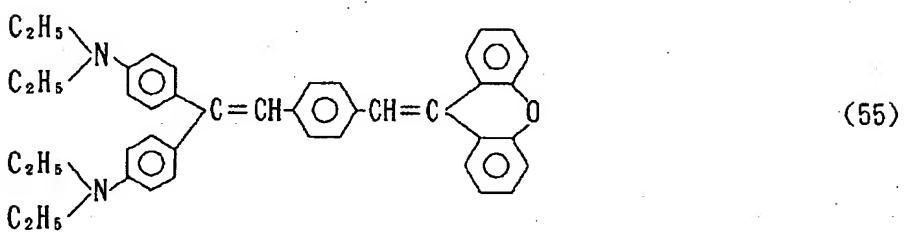
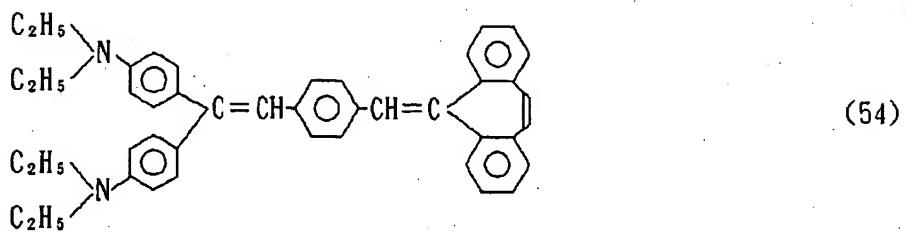
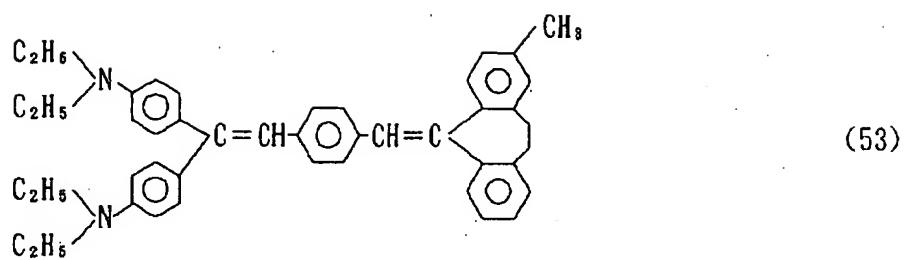
0.0
1.0



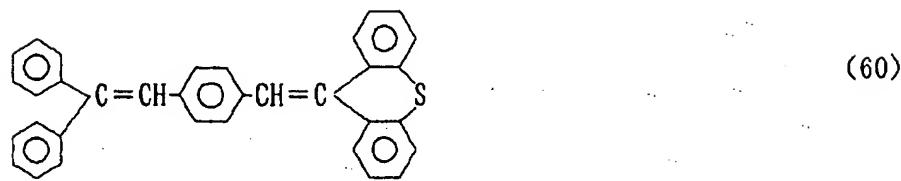
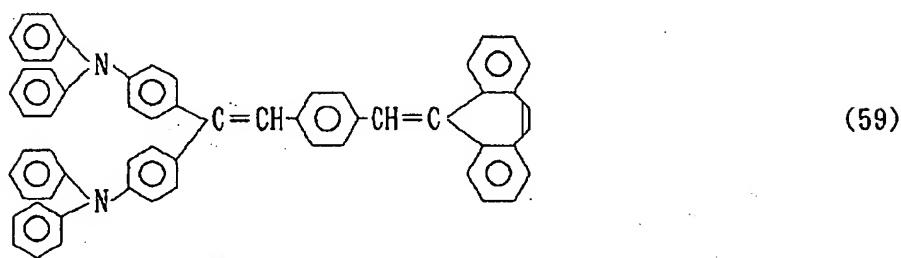
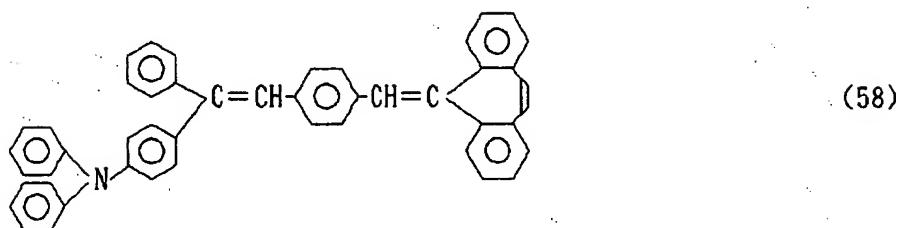
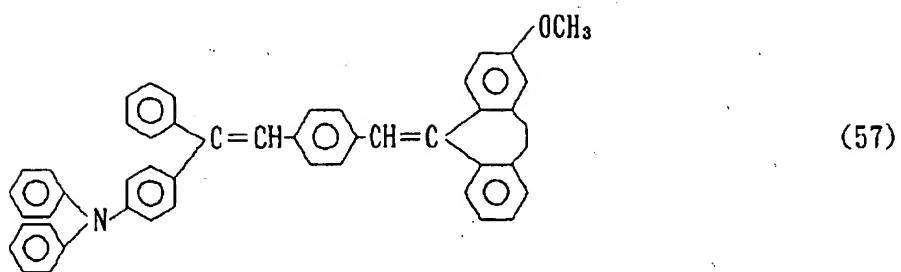


【0036】

【化20】

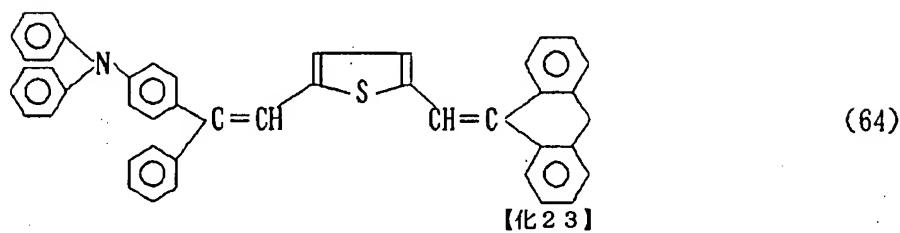
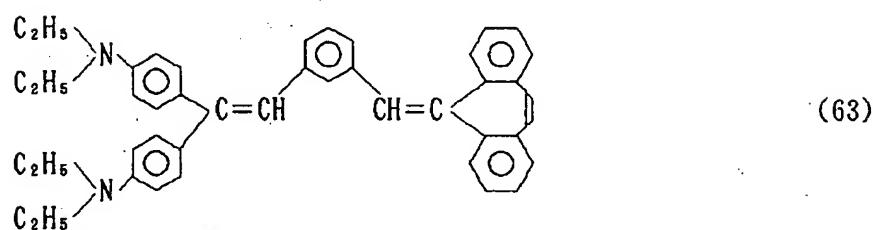
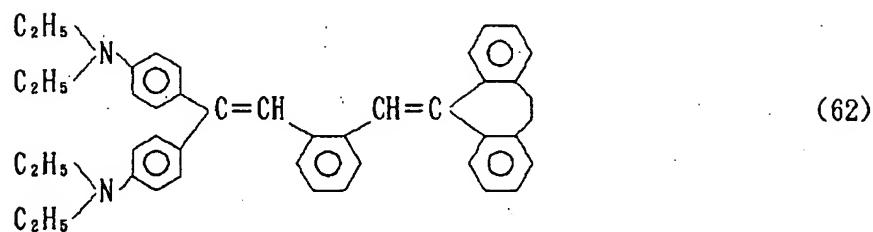
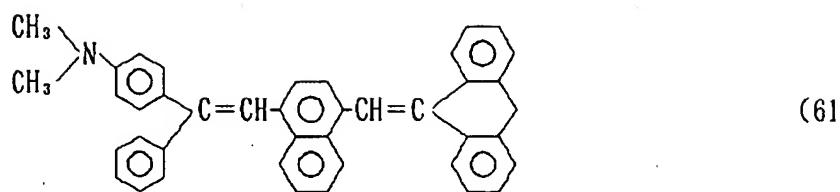


【0037】 【化21】



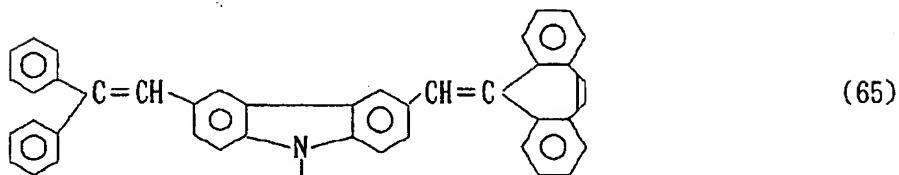
【0038】

【化22】



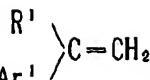
【0039】

【化23】



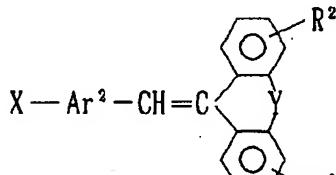
【0040】本発明に用いられる一般式 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-$ 示されるジスチリル化合物は公知の任意の方法で容易に合成することができる。例えば一般式 (II)

【0041】
【化24】



【0042】(式中、 R^1 、 Ar^1 は一般式(I)と同じ意味を表す。)で示されるエチレン化合物(特開昭59-15251号公報)と一般式(III)

(II)



【0044】(式中、 R^2 、 R^3 、 Ar^2 、Yは一般式(I)と同じ意味を表す。Xはハロゲン原子を表す。)で示されるスチリル化合物とVIII族の遷移金属化合物、トリアリールホスフィン及び塩基性化合物の存在下で反応させることにより(特開昭58-65275号公報、J. Org. Chem., 37, 2320 (1972))、本発明におけるジスチリル化合物を得ることができる。このとき使用されるVIII族の遷移金属化合物としては、コバルト金属、ニッケル金属、パラジウム金属、ロジウム金属等を挙げることができる。使用されるトリアリールホスフィンとしてはトリフェニルホスフィン、トリ-*o*-トリルホスフィン、トリス(2-メチル-5-*t*-ブチルフェニルホスフィン)、トリス(2,5-ジイソプロピルフェニル)ホスフィン等を挙げることができる。使用される塩基性物質としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、アミン類等を挙げることができる。反応は無溶媒もしくはジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジオキサン、トルエン、キシレン等の溶媒中で行うことができる。反応温度は室温から200℃の範囲で行われ、反応は通常0.5~30時間で終了する。

【0045】かくして製造される一般式(I)で示されるジスチリル化合物は、分子の共役が広がり、従来より知られているジスチリル化合物と比較して電荷移動度が大きい。更に熱安定性、耐久性にも優れる。また、これらの化合物は、多くの溶剤に可溶であり、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラリン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤；ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等のハロゲン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ギ酸メチル、ギ酸エチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；メタノール、エタノール、イソブロピルアルコール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等に可溶である。

【0043】
【化25】

(III)

【0046】以上のような性能から、本発明の電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として用いることにより、電子写真感光体の高感度化、高耐久性化が可能となる。

【0047】本発明の電子写真感光体は、導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とするが、このような感光体を作製するにあたっては、例えば、導電性支持体上に電荷発生層及び電荷輸送層を薄膜上に形成せしめる。導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属蒸着高分子フィルム、金属ラミネート高分子フィルム等を用いることができ、ドラム状、シート状又はベルト状の形態で導電性支持体を形成する。

【0048】電荷発生層は、電荷発生材及び必要に応じて結合剤、添加剤よりなり、蒸着法、プラズマCVD法、塗工法等の方法で作製することができる。電荷発生材としては、特に限定されることはなく照射される特定の波長の光を吸収し、効率よく電荷を発生し得るものなら有機材料、無機材料のいずれも好適に使用することができる。

【0049】有機電荷発生材としては、例えば、ペリレン顔料、多環キノン系顔料、無金属フタロシアニン顔料、金属フタロシアニン顔料、ビスマゾ顔料、トリスアゾ顔料、チアピリリウム塩、スクエアリウム塩、アズレニウム顔料等が挙げられ、これらは主として結合剤中に分散せしめ、塗工により電荷発生層を形成することができる。無機電荷発生材としては、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン、アモルファスシリコンカーバイト等が挙げられる。なかでも半導体レーザー波長域では、特にX型無金属フタロシアニン顔料、オキソチタニルフタロシアニン顔料が、可視光領域ではジプロモアントアントロン顔料がその感度の点において最も優れている。形成された電荷発生層の膜厚は、0.1~2.0 μmが好ましく、更に好ましくは0.1~1.0 μmである。

【0050】次に該電荷発生層の上部に前記の一般式(I)で示されるジスチリル化合物を含む電荷輸送層を薄膜状に形成せしめる。薄膜形成法としては、主に塗工

法が用いられ、一般式（I）で示されるジスチリル化合物を必要に応じて結合剤と共に溶剤に溶解し、電荷発生層上に塗工せしめ、その後乾燥させねばよい。

【0051】このとき、一般式（I）で示されるジスチリル化合物は、単独又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。又、本発明においては、必要に応じて前記したトリアリールアミン誘導体、ヒドラゾン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、1, 3-ブタジエン誘導体のような公知の電荷輸送材を一般式

（I）で示されるジスチリル化合物と併用することも可能である。このように公知の電荷輸送材と併用する場合、一般式（I）で示されるジスチリル化合物の使用量は、感光体の感度、耐久性の点から電荷輸送材の総使用量の50重量%以上が好ましい。また、一般式（I）で示されるジスチリル化合物を含めた電荷輸送材の総使用量は、下記の結合剤の使用量に対して通常0.2～1.0重量比であり、好ましくは0.5～5重量比である。電荷輸送材の量が、この範囲よりも小であると、電荷輸送層における電荷輸送材濃度が小さくなり、感度が悪くなる。また、この範囲より大であると電荷輸送層の強度が小さくなり、実用上好ましくない。

【0052】用いられる溶剤としては、上記ジスチリル化合物及び必要に応じて用いられる結合剤が溶解し、かつ電荷発生層が溶解しない溶剤なら特に限定される事はない。必要に応じて用いられる結合剤は、絶縁性樹脂なら特に限定されることなく、例えば、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド等の縮合系重合体；ポリエチレン、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の付加重合体；ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂等が適宜用いられ、一種もしくは二種以上のものを混合して用いることができる。

【0053】電荷輸送層の塗工手段は、特に限定されることなく、例えば、ディップコーナー、バーコーター、カレンダーコーター、グラビアコーナー、スピンドルコーナー、等を適宜使用することができ、又、電着塗装することも可能である。このようにして形成される電荷輸送層の膜厚は、10～50μmが好ましく、更に好ましくは10～30μmである。膜厚が50μmよりも大であると、電荷の輸送により多くの時間を要するようになり、又、電荷が捕獲される確率も大となり感度低下の原因となる。一方、10μmより小であると、機械的強度が低下し、感光体の寿命が短いものとなり好ましくない。

【0054】以上のごとく一般式（I）で示されるジスチリル化合物を電荷輸送層に含む電子写真感光体を作製する事ができるが、本発明では更に導電性支持体と電荷

発生層の間に必要に応じて、下引き層、接着層、バリヤー層等を設ける事もでき、これらの層には例えればポリビニルブチラール、フェノール樹脂、ポリアミド等が用いられる。また感光体表面に表面保護層を設けることもできる。

【0055】こうして得られた本発明の電子写真感光体の使用に際しては、まず感光体表面をコロナ帯電器等により負に帯電せしめる。帯電後、露光されることにより電荷発生層内で電荷が発生し、正電荷が電荷輸送層内に注入され、これが電荷輸送層中を通って表面にまで輸送され、表面の負電荷が中和される。一方、露光されなかった部分には負電荷が残ることになる。正規現像の場合、正帯電トナーが用いられ、この負電荷が残った部分にトナーが付着し現像されることになる。反転現像の場合、負帯電トナーが用いられ、電荷が中和された部分にトナーが付着し、現像されることになる。本発明における電子写真感光体はいずれの現像方法においても使用可能であり、高画質を与えることができる。

【0056】又、本発明においては、導電性支持体上にまず電荷輸送層を設け、その上に電荷発生層を設けて電子写真感光体を作製することもできる。この場合には、まず感光体表面を正に帯電せしめ、露光後、発生した負電荷は感光体の表面電荷を中和し、正電荷は電荷輸送層を通って導電性支持体に輸送されることになる。又、本発明においては、電荷発生材と電荷輸送材とを同一層に含む單層型感光体とすることもでき、その場合には電荷発生材と電荷輸送材とを結合剤とともに、溶解、分散せしめ、支持体上に10～30μmの膜厚で塗工せしめればよい。

【0057】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0058】合成例1：化合物（17）の合成
攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた300ml-4つロフラスコに、5-(2-プロモベンジリデン)-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン7.18g(0.02mol)、4-ジエチルアミノスチレン3.50g(0.02mol)、トリ-օ-トルルホスフィン0.12g、酢酸バラジウム0.045g、トリブチルアミン3.71g、N-メチルピロリドン40gを加えて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら140℃まで加熱し、1.5時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をヘキサン/酢酸エチルで再結晶し、前記の化合物（17）7.08g(収率78%)を得た。

【0059】合成例2：化合物（54）の合成

攪拌装置、冷却管、窒素導入管、温度計を備え付けた300ml-4つロフラスコに、5-(4-ブロモベンジリデン)-5H-ジベンゾ[a, d]シクロヘプテン7.18g(0.02mol)、1,1-ビス(4-ジエチルアミノフェニル)エチレン6.44g(0.02mol)、トリーo-トリルホスフイン0.12g、酢酸パラジウム0.045g、トリプチルアミン3.71g、ジメチルホルムアミド40gを加えて窒素ガスを吹き込み、攪拌しながら130℃まで加熱し、14時間反応させた。反応液を室温まで冷却し、酢酸エチル50mlを加えた。その後、水50mlを加えてよく混合し、酢酸エチル層を分取した。この酢酸エチル溶液を3回水洗し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、酢酸エチルを留去した。得られた黄色固体をヘキサン/酢酸エチルで再結晶し、前記の化合物(5-4)9.69g(収率81%)を得た。

【0060】実施例1

電荷発生材としてオキソチタニルフタロシアニン5g、ブチラール樹脂(エスレックBM-2、積水化学株式会社製)5gをシクロヘキサン90mlに溶解し、ポールミル中で24時間混練した。得られた分散液をアルミ板上にバーコーターにて乾燥膜厚が0.2μmになるよう塗布して乾燥させ、電荷発生層を形成した。次に、電荷輸送材として合成例1で得られたジスチリル化合物(化合物(17))5g、ポリカーボネート樹脂(レキ

サン141-111、エンジニアリングプラスチックス株式会社製)5gをジオキサン90mlに溶解し、これを先に形成した電荷発生層上にブレードコーテーにて乾燥膜厚が25μmになるように塗布して乾燥させ、電荷輸送層を形成した。

【0061】このようにして作製した電子写真感光体を株式会社川口電機製作所製、静電複写紙試験装置EPA-8100を用いて、-6.0kVのコロナ電圧で帶電させたところ、初期表面電位 V_0 は-775Vであった。暗所にて5秒放置後の表面電位 V_s は-685Vとなつた。次いで790nmの単色光を照射し、半減露光量 $E_{1/2}$ を求めたところ、0.31μJ/cm²であり、残留電位 V_R は-5Vであった。次に上記操作を1万回繰り返した後、 V_0 、 V_s 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ-770V、-680V、0.31μJ/cm²、-9Vであり、高感度を維持したまま、感光体の性能は殆ど衰えていなかつた。

【0062】実施例2~10

電荷輸送材として、合成例1と同様にして得られた表1に示す化合物を用いる以外は実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なつた。その結果を表1に示す。

【0063】

【表1】

| | 電荷輸送材 (化合物) | 感光体特性 | | | | |
|--------|----------------|--------------|--------------|-------------------------------|--------------|-----|
| | | V_o (V) | V_5 (V) | $E_{1/2}$ ($\mu J/cm^2$) | V_R (V) | |
| 実施例 2 | (3) | 初回 | -800 | -730 | 0.32 | -10 |
| | | 1万回後 | -800 | -725 | 0.33 | -17 |
| 実施例 3 | (8) | 初回 | -805 | -725 | 0.34 | -12 |
| | | 1万回後 | -800 | -720 | 0.34 | -18 |
| 実施例 4 | (25) | 初回 | -770 | -680 | 0.37 | -14 |
| | | 1万回後 | -760 | -675 | 0.39 | -20 |
| 実施例 5 | (29) | 初回 | -825 | -760 | 0.33 | -7 |
| | | 1万回後 | -820 | -750 | 0.33 | -8 |
| 実施例 6 | (33) | 初回 | -795 | -705 | 0.31 | -5 |
| | | 1万回後 | -790 | -700 | 0.32 | -11 |
| 実施例 7 | (47) | 初回 | -810 | -720 | 0.41 | -15 |
| | | 1万回後 | -810 | -710 | 0.44 | -19 |
| 実施例 8 | (52) | 初回 | -775 | -680 | 0.42 | -16 |
| | | 1万回後 | -770 | -675 | 0.45 | -27 |
| 実施例 9 | (57) | 初回 | -815 | -730 | 0.37 | -14 |
| | | 1万回後 | -805 | -715 | 0.39 | -20 |
| 実施例 10 | (63) | 初回 | -795 | -705 | 0.32 | -7 |
| | | 1万回後 | -790 | -700 | 0.38 | -16 |

【0064】このように本発明による電子写真感光体は、初回、1万回後ともに感度、耐久性の点でも非常に優れていることがわかった。

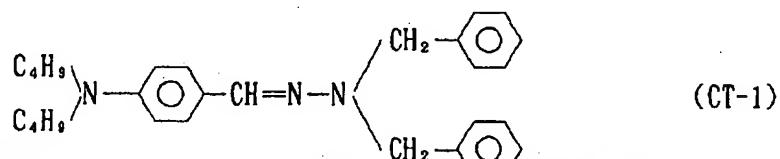
【0065】比較例1

電荷輸送材として、化合物(17)の代わりに化合物

(CT-1)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なった。

【0066】

【化26】



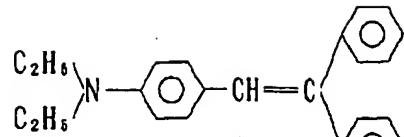
【0067】その結果 V_o 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ-695V、-555V、0.58 $\mu J/cm^2$ 、-47Vであった。次に1万回繰り返した後、 V_o 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ-650V、-520V、0.92 $\mu J/cm^2$ 、-72Vであり、帶電性、感度ともに劣る結果であった。

【0068】比較例2

電荷輸送材として、化合物(17)の代わりに化合物(CT-2)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、性能評価を行なった。

【0069】

【化27】



(CT-2)

【0070】その結果 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R はそれぞれ $-730V$ 、 $-600V$ 、 $0.51\mu J/cm^2$ 、 $-66V$ であった。次に1万回繰り返した後、 V_0 、 V_5 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定したところ、それぞれ $-705V$ 、 $-560V$ 、 $0.86\mu J/cm^2$ 、 $-93V$ であり、帶電性、感度ともに劣る結果であった。

【0071】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、電荷移動度が大きいジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むため、従来の感光体と異なり、初期電位が安定し、暗減衰が小さく、感度が優れているものである。又、繰り返し使用による劣化が少なく、耐久性にも優れたものであり、電子写真感光体として充分実用化可能である。

Bibliographic Fields**Document Identity**

(19) 【発行国】

日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】

特開平 5 - 281765

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 281765

(43) 【公開日】

平成 5 年 (1993) 10 月 29 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 29*

Public Availability

(43) 【公開日】

平成 5 年 (1993) 10 月 29 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) October 29*

Technical

(54) 【発明の名称】

電子写真感光体

(54) [Title of Invention]

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTOSENSITIVE MATERIAL

(51) 【国際特許分類第 5 版】

G03G 5/06 313 8305-2H

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

314 B 8305-2H

G03G 5/06 313 8305-2H

315 A 8305-2H

314 B 8305-2H

【請求項の数】

315 A 8305-2H

1

[Number of Claims]

1

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

25

25

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21) 【出願番号】

(21) [Application Number]

特願平 4 - 105944

Japan Patent Application Hei 4- 105944

(22) 【出願日】

(22) [Application Date]

平成4年(1992)3月30日

1992 (1992) March 30 days

Parties**Applicants**

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

0 0 0 0 0 9 1 8

000000918

【氏名又は名称】

[Name]

花王株式会社

KAO CORPORATION (DB 69-053-5703)

【住所又は居所】

[Address]

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Kayabacho 1-Chome 14-10

Inventors

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

富樫 博靖

Tomikashi Hiroyasu

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市西浜1450

Wakayama Prefecture Wakayama City Nishihama 1450

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

山崎 晴正

Yamazaki **

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19

Wakayama Prefecture Wakayama City Matsugaoka 1-Chome
7-19

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

青木 克敏

Aoki Katsutoshi

【住所又は居所】

[Address]

和歌山県和歌山市西浜1130

Wakayama Prefecture Wakayama City Nishihama 1130

Agents

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】

[Name]

細田 芳徳

Hosoda Yoshinori

Abstract

(57) 【要約】

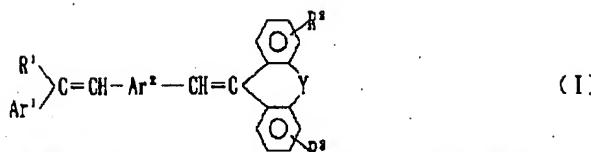
(57) [Abstract]

(修正有)

(There is an amendment.)

【構成】

[Constitution]



導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含む。

It includes in photosensitive layer with di styryl compound which is shown with General Formula (I) in electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which was formed on that as necessary constituent , as electric charge transport material .

(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²,R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

(In Formula, R¹ displays hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or aryl group ,R², R³ displays identical or different , hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or alkoxy group . Ar¹ displays optionally substitutable aryl group or heterocyclic group , Ar² displays the optionally substitutable arylene group or heterocyclic group . Y displays methylene group , ethylene group , vinylene group , oxygen atom or sulfur atom .)

【効果】

初期電位が安定し、暗減衰が小さく、感度が優れている。

[Effect(s)]

initial stage potential stabilizes, dark decay is small, sensitivity is superior.

又、繰り返し使用による劣化が少なく、耐久性にも優れている。

Deterioration is little with also, repetitive use , is superior even in durability .

Claims**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

導電性支持体とその上に形成された感光層を必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を

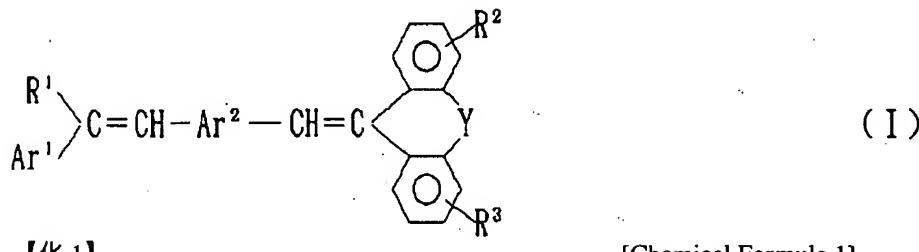
[Claim(s)]

[Claim 1]

electrophotographic photosensitive material . which designates that it includes in photosensitive layer with the di styryl compound which is shown with General Formula (I) in

電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体。

electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which was formed on that as necessary constituent , as electric charge transport material as feature



【化 1】

(式中、R¹は水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアリール基を表し、R²,R³は同一又は相異なって、水素原子、又は置換されていてもよいアルキル基もしくはアルコキシ基を表す。Ar¹は置換されていてもよいアリール基又は複素環基を表し、Ar²は置換されていてもよいアリーレン基又は複素環基を表す。Yは、メチレン基、エチレン基、ビニレン基、酸素原子又は硫黄原子を表す。)

[Chemical Formula 1]

(In Formula, R¹ displays hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or aryl group ,R² displays identical or different , hydrogen atom , or optionally substitutable alkyl group or alkoxy group . Ar¹ displays optionally substitutable aryl group or heterocyclic group , Ar² displays the optionally substitutable arylene group or heterocyclic group . Y displays methylene group , ethylene group , vinylene group , oxygen atom or sulfur atom .)

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はジスチリル化合物を電荷輸送材として用いた高感度、高耐久性の電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、電子写真方式を用いた複写機、プリンターの発展は目覚ましく、用途に応じて様々な形態、種類、機能の機種が開発され、それに対応してそれに用いられる感光体も多種多様のものが開発されつつある。

従来、電子写真感光体としては、その感度、耐久性の面から無機化合物が主として用いられてきた。

[Description of the Invention]

【0001】

[Field of Industrial Application]

this invention is something regarding electrophotographic photosensitive material of high sensitivity , high durability which uses the di styryl compound as electric charge transport material .

【0002】

[Prior Art And Problems To Be Solved By The Invention]

Recently, development of copier , printer which uses electrophotography system is remarkable,those of diverse are being developed also photosensitive material where machine type of various form , types , function is developed according to application , corresponds to that and is used for those.

Until recently, as electrophotographic photosensitive material , inorganic compound it was used from aspect of sensitivity , durability mainly.

例えば、酸化亜鉛、硫化カドミウム、セレン等を挙げることができる。

しかしながら、これらは有害物質を使用している場合が多く、その廃棄が問題となり、公害をもたらす原因となる。

又、感度が良好なセレンを用いる場合、蒸着法等により導電性基体上に薄膜を形成する必要があり、生産性が劣り、コストアップの原因となる。

【0003】

近年、無公害性の無機物感光体としてアモルファスシリコンが注目され、その研究開発が進められている。

しかしながら、これらも感度については優れているが、薄膜形成時において、主にプラズマ CVD 法を用いるため、その生産性は極めて劣っており、感光体コスト、ランニングコストとも大きなものとなっている。

【0004】

一方、有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。

それ故にコストが大幅に低減でき、又、用途に応じて様々な形状に加工することができるという長所を有している。

しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。

有機感光体の感度向上の手段として様々な方法が提案されているが、現在では電荷発生層と電荷輸送層とに機能が分離した主に二層構造の機能分離型感光体が主流となっている。

例えば、露光により電荷発生層で発生した電荷は、電荷輸送層に注入され、電荷輸送層中を通って表面に輸送され、表面電荷を中和することにより感光体表面に静電潜像が形成される。

機能分離型は単層型に比して発生した電荷が捕獲される可能性が小さくなり、各層がそれぞれの機能を阻害されることなく、効率よく電荷が感光体表面に輸送され得る(アメリカ特許第 2803541 号)。

for example zinc oxide , cadmium sulfide , selenium etc can be listed.

But, as for these when harmful substance is used is many, abolition becomes problem , becomes cause which brings pollution .

When selenium where also, sensitivity is satisfactory is used, it is necessary to form thin film on electrically conductive substrate with vapor deposition method etc, productivity is inferior, becomes cause of cost increase .

[0003]

amorphous silicon is observed recently, as inorganic substance photosensitive material of nonpolluting property , research and development is advanced.

But, these concerning sensitivity it is superior, but in order to use plasma CVD method mainly in time of thin film formation , productivity quite is inferior, photosensitive material cost, also running cost has become large ones.

[0004]

On one hand, organic photosensitive material , incineration being possible, has benefit of the non-polluting , furthermore as for any many things thin film formation being possible,with paint mass production is easy.

Therefore greatly be able to decrease cost, it has possessed the strength that can be processed in various shape according to also, application .

But, problem remains in sensitivity , durability regarding organic photosensitive material , appearance of organic photosensitive material of high sensitivity , high durability is strongly desired.

various method is proposed as means of sensitivity improvement of organic photosensitive material ,but presently functional mold release photosensitive material of bilayer structure has become mainstream mainly function separates into electric charge-generating layer and charge transport layer .

charge which occurs with electric charge-generating layer due to for example exposure is filled in charge transport layer , passes through charge transport layer and is transported by the surface , latent electrostatic image is formed to photosensitive material surface by neutralizing surface charge .

As for functional mold release comparing to single layer type , charge which occurs the possibility which trapping is done becomes small, charge can be transported by photosensitive material surface efficiently, each layer without the respective function inhibition being done, (U.S. Patent

【0005】

電荷発生層に用いられる有機電荷発生材としては、照射される光のエネルギーを吸収し、効率よく電荷を発生する化合物が選択使用されており、例えば、アゾ顔料(特開昭 54-14967 号公報)、無金属フタロシアニン顔料(特開昭 60-19146 号公報)、金属フタロシアニン顔料(特開昭 57-146255 号公報)、スクエアリウム塩(特開昭 63-113462 号公報)等を挙げることができる。

電荷輸送層に用いられる電荷輸送材としては電荷発生層からの電荷の注入効率が大きく、更に電荷輸送層内の電荷の移動度が大である化合物を選定する必要がある。

そのためには、イオン化ボテンシャルが小さい化合物、カチオンラジカルが発生し易い化合物が選ばれ、例えば、トリアリールアミン誘導体(特開昭 58-123542 号公報)、ヒドラゾン誘導体(特開昭 57-101844 号公報)、オキサジアゾール誘導体(特公昭 34-5466 号公報)、ピラゾリン誘導体(特公昭 52-4188 号公報)、スチルベン誘導体(特開昭 58-198043 号公報)、トリフェニルメタン誘導体(特公昭 45-555 号公報)、1, 3-ブタジエン誘導体(特開昭 62-287257 号公報)等が提案されている。

【0006】

しかしながら、これらの電荷輸送材の電荷移動度は無機物に比較すると小さいものであり、感度もまだ満足できないものである。

このような背景において、上記の電荷輸送材のうちスチリル化合物、スチルベン化合物等については、合成が容易、電荷移動度が大きい等の点から数多くの報告がなされている。

例えば、特開昭 63-30851 号公報には下記一般式で示されるスチリル化合物が記載されている。

【0007】

2803541 number).

[0005]

To absorb energy of light which is irradiated as organic electric charge-generating material which is used for electric charge-generating layer , compound which generates charge efficiently to be selected and used, for example azo pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-14967 disclosure), nonmetallic phthalocyanine pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-19146 disclosure), the metal phthalocyanine pigment (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-146255disclosure), [sukueariumu] salt (Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-113462disclosure) etc can be listed.

injection efficiency of charge from electric charge-generating layer is large to select compound where mobility of charge inside charge transport layer is large, furthermore necessary as electric charge transport material which is used for charge transport layer .

For that, compound which compound , cation radical where ionization potential is small is easyto occur is chosen, for example triaryl amine derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-123542disclosure), hydrazone derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-101844disclosure), oxadiazole derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 34-5466disclosure), the pyrazoline derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 52-4188disclosure), stilbene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-198043disclosure), triphenylmethane derivative (Japan Examined Patent Publication Sho 45-555 disclosure), 1 and 3 -butadiene derivative (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-287257disclosure) etc isproposed.

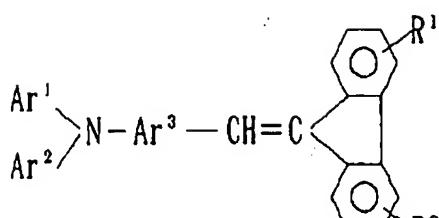
[0006]

But, as for electric charge mobility of these electric charge transport material when it compares to inorganic substance ,being small ones, it is something which still cannot be satisfiedeither sensitivity .

Synthesis easy, has done many report from or other point where the electric charge mobility is large in background a this way, concerning inside styryl compound , stilbene compound etc of above-mentioned electric charge transport material .

styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-30851disclosure .

[0007]



【化2】

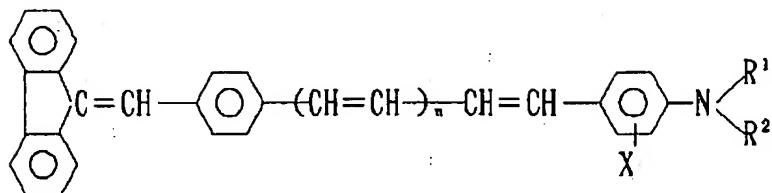
[Chemical Formula 2]

【0008】

(式中、R¹,R²,Ar¹,Ar²,Ar³ は上記公報中に記載のものを表す。)特開昭 63-139354 号公報には下記一般式で示されるスチルベン化合物が記載されている。

【0009】

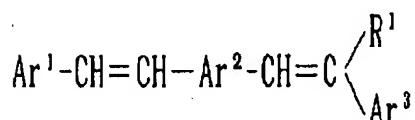
【化3】



【0010】

(式中、R¹,R²,X,n は上記公報中に記載のものを表わす。)特開昭 63-269156 号公報には下記一般式で示されるジスチリル化合物が記載されている。

【0011】



【化4】

【0010】

di styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in (In Formula, R¹, R², X, n displays those which are stated in the above-mentioned disclosure.) Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-269156 disclosure.

【0011】

[Chemical Formula 4]

【0012】

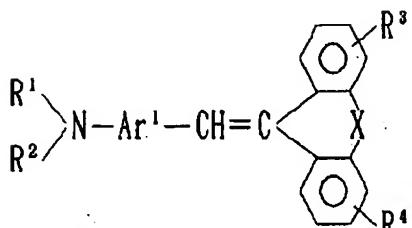
(式中、R¹,Ar¹,Ar²,Ar³ は上記公報中に記載のものを表す。)特開平 1-24255 号公報には下記

【0012】

styryl compound which is shown with below-mentioned General Formula is stated in (In Formula, R¹,

一般式で示されるジスチリル化合物が記載されている。

【0013】



【化5】

【0014】

(式中、R¹,R²,R³,R⁴,Ar¹,Xは上記公報中に記載のものを表す。)しかしながら、これらの化合物も、電荷移動度が必ずしも満足できるものではないため、感光体の感度が低く、残留電位も大きいという欠点を有する。

このように電子写真感光体の電荷輸送材として実用上満足できるものは、未だ見い出されていないのが実状である。

本発明の目的は、かかる課題を解決すべく、電荷移動度が大きいジスチリル化合物を電荷輸送材として用いることにより、高感度、高耐久性の電子写真感光体を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の要旨は導電性支持体とその上に形成された感光層とを必須の構成要素とする電子写真感光体において、一般式(I)で示されるジスチリル化合物を電荷輸送材として感光層中に含むことを特徴とする電子写真感光体に関する。

Ar¹, Ar², Ar³, Ar⁴ displays those which are stated in the above-mentioned disclosure.) Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-24255 disclosure.

【0013】

[Chemical Formula 5]

【0014】

(In Formula, R¹, R², R³, R⁴, Ar¹, X displays those which are stated in the above-mentioned disclosure.) But, because these compound and it is not something which always can be satisfied electric charge mobility, sensitivity of photosensitive material is low, it possesses deficiency that residual potential are large.

this way in regard to utility as for those which it can be satisfied as electric charge transport material of electrophotographic photosensitive material, fact that it has not started to be seen yet is actual condition.

objective of this invention, in order that this problem is solved, is to offer electrophotographic photosensitive material of high sensitivity, high durability di styryl compound where electric charge mobility is large as electric charge transport material by using.

【0015】

【Means to Solve the Problems】

these inventors in order that above-mentioned problem is solved, result of diligent research, this invention reached to completion.

Namely, gist of this invention regards electrophotographic photosensitive material which designates that it includes in photosensitive layer with di styryl compound which is shown with General Formula (I) in electrophotographic photosensitive material which designates conductive support and photosensitive layer which was formed on that as necessary constituent, as electric charge transport material as feature.

【0016】

[0016]

【化 6】

[Chemical Formula 6]

【0017】

[0017]

(式中、R¹ は水素原子、又は置換されていて
もよいアルキル基もしくはアリール基を表
し、R²,R³ は同一又は相

ERROR: invalidfont
OFFENDING COMMAND: xshow

STACK:

0.0
1.0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.